PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 19. 1. Oktober 1915. 16. Jahrgang.
Redaktionsschluß für No. 20 am 10. Oktober 1915.

INHALT:

Originalmitteilungen:

A. Gockel, Beiträge zur Kenntnis der in der Atmosphäre vorhandenen durchdringenden Strahlung. S. 345.

E. Paulson, Zur Kenntnis der Spektren von Ruthenium, Niobium und Thulium. S. 352.

K. F. Herzfeld, Elektronentheorie der Metalle und Nernstsche Formel. S. 354.

Th. Christen, Messung der Flächenenergie unabhängig vom Härtegrad. S. 362.

Besprechungen:

R. H. Weber u. R. Gans, Repertorium der Physik. I. 1. S. 365.

K. Arndt, Handbuch der physikalisch-chemischen Technik. S. 366.

P. Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie. S. 366.

L. Chaumont, Recherches expérimentales sur le phénomène electro-optique de Kerr et sur les méthodes servant à l'étude de la lumière polarisée elliptiquement. S. 366.

Nachtrag zur Übersicht über die Kriegsbeteiligung der Deutschen Physiker. S. 367.

Personalien. S. 367.

Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1915/16 S. 367.

Gesuche. S. 368.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Beiträge zur Kenntnis der in der Atmosphäre vorhandenen durchdringenden Strahlung.

Von A. Gockel.

Die Natur der in der Atmosphäre vorhandenen Strahlung ist noch vollständig unbekannt. Fest steht nur, daß erstens eine von dem Erdboden ausgehende Strahlung und zweitens eine aus der Höhe kommende vorhanden ist; die Intensität der letzteren nimmt nach Versuchen Kolhörsters in Höhen von über einigen Kilometern über dem Erdboden rasch zu.

Aufschluß über die Natur dieser Strahlung, die man nicht ohne weiteres mit der γ-Strahlung der uns bekannten radioaktiven Elemente identifizieren darf, können Versuche über ihre Absorption geben. Über solche möge zunächst berichtet werden.

Die vom Erdboden kommende Strahlung wird ausgeschlossen, wenn man über größeren Wasserflächen oder Gletschern beobachtet. Durch Versenken des Apparates in das Wasser kann man die Eigenstrahlung der Gefäßwände und den Absorptionskoeffizienten der von oben kommenden Strahlung bestimmen. Versuche nach dieser Richtung liegen von Heß[1]), Kolhörster[2]), Pacini[3]), Mc Lennan[4]) und von v. Schweidler[5]) vor. Der Wulfsche Strahlungsapparat wurde von Heß in der Donau an einer 3,5 m, von Kolhörster in der Saale an einer 7,5 m tiefen Stelle, von Pacini auf dem Mittelländischen Meer 300 m von der Küste entfernt in 8 m und ferner auf dem See von Bracciano in 3 m tiefem Wasser, jeweils etwa in die halbe Tiefe des Wassers versenkt. Mc Lennan, der den Wulfschen Strahlungsapparat noch in ein besonderes Gefäß einschloß, versenkte ihn im Ontariosee bis zu 8 m Tiefe. Von der Annahme ausgehend, daß die aus der Atmosphäre kommende Strahlung schon durch Wasserschichten von 1,5 m vollständig absorbiert wird, haben die genannten Autoren die im Wasser gefundenen Werte als die Eigenstrahlung des Apparates, die Differenz dieses und des auf dem Wasser gefundenen Wertes als die Intensität der aus der Atmosphäre kommenden Strahlung angesehen.

Es fanden dafür:

Heß	2,5	Ionen
Kolhörster	1,4	„
Pacini, Mittelmeer	2,1	„
„ See von Bracciano	2,2	„
Mc Lennan, Ontariosee	1,7	„
v. Schweidler, Obertrumersee (Salzburg)	1,7	„

pro Kubikzentimeter und Sekunde.

Bei den Versuchen v. Schweidlers befand sich der Apparat 1,3 m tief im Wasser, aber nur noch 90 cm über dem Grund. Die der Berechnung zugrunde liegende Annahme, daß die aus der Atmosphäre kommende Strahlung keine höhere Durchdringungsfähigkeit besitzt als die γ-Strahlung der uns bekannten radioaktiven Elemente, ist aber durch nichts bewiesen; im Gegenteil deuteten schon meine bei Ballonfahrten erhaltenen Ergebnisse auf das Vorhandensein einer Strahlung von höherem Durchdringungsvermögen hin. Ich ersuchte daher den Direktor der Drachenstation in Friedrichshafen, Herrn Dr. Kleinschmidt, die Versuche auf dem Bodensee auszuführen, und ich bin ihm zu Dank verpflichtet für die Bereitwilligkeit, womit er sich der mühevollen Arbeit unterzog.

1) V. F. Heß, diese Zeitschr. **14**, 610, 1913.
2) W. Kolhörster, Abhandl. der Naturf. Gesellsch. Halle a. d. Saale. Neue Folge Nr. 4, 3. 1914.
3) D. Pacini, Nuovo Cimento **3**, 6, 1912.
4) Mc Lennan u. McLeod, Phil. Mag. **26**, 740, 1913.
5) E. v. Schweidler, Wien. Ber. **121**, 1297, 1912; **122**, 137, 1913.

Der Apparat war der Wulfsche Strahler mit 3 mm dicken Zinkwänden. Er war nach dem Erscheinen der Arbeiten von Bergwitz und Dorno über die Unstimmigkeiten des Wulfschen Apparats mit einer neuen Temperaturkompensation versehen worden, trotzdem zeigten sich bei Änderungen der Temperatur auch bei gleichbleibendem Potential noch Änderungen des Ausschlages, solange nicht der ganze Apparat einheitliche Temperatur angenommen hatte. Der Apparat wurde daher vor Sonnenstrahlung sorgfältig geschützt und erst abgelesen, wenn man sicher sein konnte, daß er vollständig die Temperatur der Umgebung angenommen hatte.

Mikroskop, Beleuchtungsfenster, Trockengefäß und Ladevorrichtung waren durch übergeschraubte, luftdicht schließende Metallkappen geschützt. Trotzdem drang in einer Tiefe von 6 m zweimal Feuchtigkeit in den Apparat ein. Obgleich der Fabrikant, an den das Instrument gesandt wurde, keine Undichtigkeit finden konnte, klebten bei dem zweiten Eindringen von Wasserdampf die Fäden zusammen, so daß die Versuche abgebrochen werden mußten. Wahrscheinlich ist das Kleben der Anwesenheit von Spuren von Ätznatron zuzuschreiben, und eine Vermeidung dieses Trockenmittels hätte weitere Versuche wenigstens für den Apparat ungefährlich gemacht, aber der Ausbruch des Krieges hat weitere Versuche unmöglich gemacht.

Der Apparat wurde an einem im tiefen Wasser stehenden Pfahl, der ein als Warnungssignal bei Nebel dienendes Läutewerk trägt, oder bei niederem Wasserstand an einer in 20 m tiefem Wasser verankerten Schwimmboje, einmal auch an einem Nachen bei einer Wassertiefe von mehr als 4 m befestigt. Um die Strahlung über Wasser zu messen, wurde er an dem das Läutewerk tragenden Pfahl 1—2 m über dem Wasserspiegel befestigt. Die Versuche erstreckten sich über die Zeit von September 1913 bis Februar 1914. Die Versuchsdauer war jeweils mindestens 2 Stunden.

Ich wage es nicht auf Grund der erhaltenen Resultate eine Berechnung des Absorptionskoeffizienten auszuführen, denn die bei derselben Tiefe an verschiedenen Tagen erhaltenen Werte zeigen unter sich eine nicht viel kleinere Abweichung, als die an denselben Tagen bei verschiedener Tiefe erhaltenen. Insbesondere ist merkwürdigerweise bei dem im Dezember vorgenommenen Einsetzen neuer Fäden die Eigenstrahlung der Gefäßwände auf ungefähr die Hälfte des früheren Wertes gesunken, obwohl an dem Gehäuse nichts geändert wurde. Immerhin glaube ich aus den Versuchen den Schluß ziehen zu dürfen, daß zum mindesten in 3,5 m Tiefe noch nicht die ganze von oben kommende Strahlung absorbiert ist.

Charakteristisch ist folgende Messungsreihe vom 12. November.

Sekundliche Ionenerzeugung in Kubikzentimeter:

1 m über Wasser . .	13,3
2 m unter Wasser . .	12,7
4 m „ „ . .	11,6
6 m „ „ . .	10,6,

ferner am 6. bzw. 9. Februar, also nach der Reparatur, auf Wasser an der Mastspitze des Schiffchens der Drachenstation . 5,52

2 m unter Wasser . .	3,86
4 m „ „ . .	1,92.

Die erhaltenen Werte für die Differenz der Ionisierungsstärke von 1 m über Wasser und 2 m unter Wasser sind 1,66 und 3,11. Bei meinem Apparat und ebenso bei denen der Herren Heß, Kolhörster und v. Schweidler ist etwa $^1/_3$ der vorhandenen Ionisationsstärke auf Rechnung der in den Gefäßwänden erregten Sekundärstrahlung zu setzen[1]), bei Pacini, dessen Apparat nur 1,5 mm starke Gefäßwände hatte, etwas weniger.

Unter Berücksichtigung dieses Umstandes kann man aus den Zahlen der genannten Forscher und den Ergebnissen der von Herrn Kleinschmidt vorgenommenen Messungen den Schluß ziehen, daß die von oben kommende Strahlung im freien Luftraum in der Nähe der Erdoberfläche nicht mehr als 2 Ionen in der Sekunde und im Kubikzentimeter erzeugt. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß zum mindesten bei den Versuchen von Heß und Kolhörster ein Teil der über Wasser gemessenen Strahlung nicht aus der Luft zu kommen braucht, sondern von den Flußufern herrühren kann. Pacini hat dagegen in 300, v. Schweidler in 500 m und Kleinschmidt in noch größerer Entfernung vom Lande gearbeitet.

Des Vergleichs halber möge noch angeführt werden, daß ich auf dem Vierwaldstätter See in nächster Nähe des Ufers in einer Tiefe von 1,5 m und ungefähr ebenso hoch über dem Grunde eine Verminderung der Strahlung um 2,2 Ionen gegenüber dem Wasserspiegel erhielt. Als Ionenladung ist bei allen diesen Angaben $4{,}65 \times 10^{-10}$ elektrostat. Einh. angenommen.

Angesichts der Ballonbeobachtungen, die eine Zunahme der Strahlung schon in 3000 m Höhe erkennen lassen, hielt ich es für wichtig, in ähnlicher Weise wie dieses über Wasser geschah, die Intensität der Strahlung auch in größeren Höhen zu messen. Bereits früher hatte ich zu

1) Bergwitz, Elster und Geitel-Festschrift S. 596, sowie Heß u. Kolhörster l. c.

diesem Zweck am Eiger- und Oberen Grindelwaldgletscher in 2300 und 1200 m Seehöhe Strahlungsmessungen in Gletschergrotten und auf der Oberfläche des Gletschers vorgenommen. Ich war dabei aber genötigt, die letzteren Messungen in der Nähe der Moräne auszuführen, so daß deren Strahlung das Resultat beeinflussen konnte. Ich habe deshalb in diesem Sommer neue Messungen auf dem größten Gletscher der Schweiz, dem Aletschgletscher, vorgenommen, und zwar am Concordiaplatz in 2800 m, eine Messung auch in der Nähe des Märjelensees in 2500 m Seehöhe. Der Wulfsche Strahler wurde zunächst einige Stunden lang auf dem Eise aufgestellt und dann an einem Seile in eine möglichst schmale Gletscherspalte hinabgelassen, und zwar auf dem Concordiaplatz in eine Tiefe von 5 m, in der Nähe des Märjelensees in eine solche von 2 m. Auch dort blieb der Apparat 4 bis 10 Stunden.

Auch hier zeigte sich der Wulfsche Strahler den Strapazen nicht vollständig gewachsen. Beim Transport von Freiburg nach dem Hotel Jungfrau am Eggishorn, 2200 m, und in geringerem Maße bei dem Transport von dort nach der Klubhütte am Concordiaplatz und ebenso beim Rücktransport änderte sich jeweils die Empfindlichkeit, und zwar zwischen Freiburg und Eggishorn um 15 Proz., während die eines gleichzeitig mitgeführten Wulfschen Elektrometers, wie die Kontrolle durch Krügerbatterien bewies, unverändert blieb. Mit Hilfe der letzteren konnte der Strahler auch an jedem Ort, an dem er benutzt wurde, geeicht werden, so daß der angeführte Mangel auf die Messungsresultate keinen Einfluß hatte.[1]) Die großen am Eggishorn beobachteten Strahlungsintensitäten ließen mir den, wie sich zeigte, unbegründeten Verdacht aufkommen, daß die Isolation sich verschlechtert habe. Da man nicht annehmen kann, daß bei dem Herablassen des bei der Isolationsmessung verwendeten Zylinders der Verschluß luftdicht bleibt, wurde durch Lüften des Trockengefäßes ein Druckausgleich herbeigeführt. Der Apparat war also bei allen in der Folge zu besprechenden Versuchen mit Luft unter einem Druck von 584 mm gefüllt. Er hielt während der 8 Tage in Anspruch nehmenden Messungen vollständig dicht, wie das pfeifende Eindringen von Luft bei dem späteren Öffnen in Freiburg bewies.

1) Die Änderung der Empfindlichkeit ist offenbar auf die Änderung des äußeren Druckes bei sich gleich bleibendem Innendruck und die dadurch hervorgerufene Verbiegung des Bernsteinstopfens oder Gehäuses zurückzuführen. Das von mir früher eingeschlagene Verfahren, an Stelle des Trockengefäßes einen Gummiballon zu setzen, der sich bei sinkendem Außendruck aufbläht, scheint mir daher von Vorteil zu sein.

Die auf dem Gletscher beobachteten Ionisierungsstärken schwanken zwischen 9,9 und 11,1. Die Differenzen zwischen Spalte und Gletscheroberfläche waren im Mittel am Concordiaplatz (Apparat in 5 m Tiefe) 3,4, am Märjelensee (Apparat in 2 m Tiefe) 1,2 Ionen; umgerechnet auf den am Bodensee im Mittel herrschenden Luftdruck würde dieses einer Erzeugung von 4,3 bzw. 1,4 Ionen entsprechen. Der Unterschied zwischen dem Befund in der Spalte am Concordiaplatz, Mittel 7,3 Ionen, und dem Märjelensee erklären sich nicht nur dadurch, daß der Apparat an letzterem Platz in geringerer Tiefe stand, sondern auch dadurch, daß er an ersterem Platze möglichst unter den überstehenden Rand einer Spalte gebracht wurde, während die oben ungefähr 40 cm breite Spalte am Märjelensee sich nach unten noch etwas verbreiterte, so daß ein Teil der aus der Atmosphäre kommenden Strahlung zum Apparat gelangen konnte. Wenn weitere Versuche das Resultat, daß in solchen Spalten die Verminderung der Strahlung nur eine geringe ist, bestätigen, so läßt sich daraus der Schluß ziehen, daß die durchdringende Strahlung annähernd senkrecht zur Erdoberfläche einfällt.

Als Fehlerquelle kann die Strahlung der zum Gletscher sich herabziehenden Felshänge nur in Betracht kommen, wenn die Durchdringungsfähigkeit dieser Strahlung wesentlich größer als die der bekannten γ-Strahlung ist, zumal der Apparat stets an einer etwas vertieften Stelle des Gletschers, möglichst gegen diese Strahlung geschützt stand. Andererseits konnte auch auf dem Concordiaplatz trotz der oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln ein wenn auch sehr kleiner Teil der Himmelsstrahlung immer noch zum Apparat gelangen. Da die beiden möglichen Fehler in derselben Richtung gehen, so werden sie sich in der Differenz fast vollständig herausheben.

Die im Herbst 1913 auf dem Jungfraujoch in 3400 m Höhe erhaltenen Resultate stehen mit denen vom Aletschgletscher in guter Übereinstimmung. Die Ionisierungsstärke der Strahlung auf dem Jungfraufirn unterhalb des Jochs wurde zu 9,7, auf einem Firnhügel auf dem Joch zu 8,3 bis 9,2 Ionen gefunden. Der Unterschied zwischen der Strahlungsstärke auf dem Gletscher und der in einer Eisgrotte im Eigergletscher, in welcher der Apparat 10 Stunden stand, betrug 3,1 Ionen.

Ungefähr ebenso groß wie auf dem Jungfraujoch, nämlich 9,5 bis 10,7 hatte sich 8 Tage später die Strahlung auf dem Brandenerferner (im Vorarlberg 2700 m hoch) erwiesen. In guter Übereinstimmung mit anderen Beobachtungen ist auch das beobachtete Ansteigen der sekund-

lichen Ionenerzeugung um 2 Ionen, als der Apparat während eines Gewitters auf dem höchsten Punkte des Joches fast vollständig eingeschneit wurde.

In einem dünnwandigen Apparat, in dem die Eigen- und die erregte Sekundärstrahlung viel kleiner war als in den in den letzten Jahren angewandten mit 3 mm starken Wänden, wurden in der Grotte des oberen Grindelwaldgletschers 3,0, auf dem Eis der Gletscherzunge in 1300 m Seehöhe 4,9 Ionen erzeugt. Die Differenz von 1,9 würde in dem dickwandigen Apparat wegen der stärkeren Sekundärstrahlung etwa einer Erzeugung von 2,5 Ionen entsprechen.

Übereinstimmend zeigen sämtliche besprochene Beobachtungen, daß die Verminderung der Strahlung, welche eine Schicht von mindestens 2 m Wasser oder Eis hervorbringt, mit der Seehöhe zunimmt. Sie schwankt bis 1200 m über dem Meer zwischen 1,5—2,5, steigt dagegen in Höhen über 2500 m bis zu 4,3 Ionen.

Vergleichen wir diese Zahlen mit den Ballonbeobachtungen, so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Kleinschmidt, der auf meinen Wunsch den Wulfschen Strahler mit dem Fesselballon der Friedrichshafener Drachenstation bis zu 3000 m über dem Bodensee, also 3400 m Seehöhe aufsteigen ließ, fand die Vermehrung der sekundlichen Ionenerzeugung gegenüber der an der Mastspitze des Schiffes an 2 Tagen zu 4,5 bzw. 5,5 Ionen. Die Beobachtungen im Freiballon ergaben sogar eine noch etwas größere Zunahme. Ich selbst hatte allerdings nur eine leichte Zunahme der Strahlung mit der Höhe gefunden, Heß und Kolhörster dagegen fanden in Höhen zwischen 2000 und 2500 m schon eine Zunahme der Strahlung um 1,3—2,6, in Höhen von 3000 m eine solche von 4 Ionen. Bei der Zusammenstellung dieser Werte mit denen über dem Bodensee und auf Gletschern erhaltenen ist zu berücksichtigen, daß sie eine Zunahme gegenüber der am Erdboden gemessenen Strahlung Boden + Atmosphäre bedeuten, daß aber die Bodenstrahlung in 2000 m Höhe sicher schon verschwunden ist, so daß die Zahlen, um sie mit meinen und denen des Herrn Kleinschmidt vergleichen zu können, um die Differenz Boden—Wasser, die nach den Messungen Mc Lennans auf dem Eis des Ontariosees, Kleinschmidts auf dem Bodensee und den meinen auf dem Vierwaldstätter- und Murten-See 2,5 Ionen beträgt, zu vermehren sind.

Wenn auch absolut genommen und besonders im Hinblick auf mögliche Fehlerquellen (Einfluß der Temperaturstrahlung auf den Apparat) die Unterschiede zwischen der Strahlung aus größeren und geringen Seehöhen nicht bedeutend sind, im Maximum 4 Ionen, so beweist doch die gute Übereinstimmung die unten von verschiedenen Beobachtern unter den verschiedensten Umständen und auch mit verschiedenen Apparaten (Elektrometer mit aufgesetzter Ionisierungskammer, dünnwandiger Wulfscher Strahler, dickwandiger, Neukonstruktion durch Kolhörster) erhaltenen Werte, daß die von oben kommende Strahlung in 3000 m schon 2—3 mal so stark ist wie am Erdboden.

Kolhörster hat die bei seinen Ballonfahrten erhaltenen Werte benutzt, um den Absorptionskoeffizienten für die von oben kommende durchdringende Strahlung zu berechnen. Er fand denselben für Luft zu $0{,}71 \cdot 10^{-3}\ cm^{-1}$, also 7—8 mal kleiner als den der bekannten γ-Strahlung. Es ergibt sich dann weiter, daß eine Wasserschicht von 3,5 m noch 14 Proz. der von oben kommenden Strahlung durchläßt. Dieses Resultat steht in guter Übereinstimmung mit den oben angeführten Messungen Kleinschmidts, wonach auch zwischen 3 und 6 m Tiefe noch eine Verminderung der Strahlung zu beobachten ist. Trotzdem erscheint mir eine Berechnung des Absorptionskoeffizienten z. B. aus den auf dem Jungfraujoch und den auf dem Bodensee erhaltenen Zahlen noch verfrüht, da die Abweichungen der einzelnen Messungsresultate vom Mittelwert bis zu 50 Proz. gehen und auch die Voraussetzung der Rechnung, daß die Strahlen unter sich parallel und senkrecht zur Wasser- bzw. Eisoberfläche einfallen, noch rein hypothetisch ist. Ich gedenke aber diese Absorptionsversuche, die wichtigen Aufschluß versprechen, mit einem verbesserten Apparat in verschiedenen Höhen fortzusetzen.

Um ein Urteil über die Zuverlässigkeit der bei Ballonfahrten gemessenen Werte zu erhalten, scheint es mir nicht überflüssig hier die an verschiedenen Orten während meiner dreiwöchentlichen Reise gefundenen Eichungswerte des Wulfschen Strahlers zusammen zu stellen. In dem ausschließlich benutzten Intervall von 80—160 Skalenteilen stieg der Ausschlag stets geradlinig mit der Spannung an, und zwar entsprach in Freiburg vor der Reise:

1 Skalenteil	1,76	Volt
auf Hotel Jungfrau (2200 m)	1,50	„
Concordiaplatz	1,51	„
Hotel Jungfrau nach Rückkehr	1,40	„
Märjelensee	1,47	„
Freiburg nach Rückkehr	1,42	„
„ nach Ausgleich des Druckes	1,52	„

Eine das Resultat wesentlich beeinflussende Änderung der Empfindlichkeit ist also nur während des durch die Post bewirkten Transportes von Freiburg nach Hotel Jungfrau eingetreten.

Störender als diese Änderung ist im allgemeinen die oben besprochene Beeinflussung des Ausschlages durch die Temperatur, die nach den Angaben von Kolhörster bei seiner Neukonstruktion des Strahlungsapparates nicht mehr vorhanden ist.

Ich habe oben den Unterschied der Strahlung zwischen Land- und Wasseroberfläche, wie ich ihn bei verschiedenen Beobachtungen gefunden habe, zu 2—5 Ionen angegeben. Natürlich hängt diese Größe vollständig von der Bodenbeschaffenheit ab. Bewachsener Wiesenboden hat im allgemeinen eine weitaus geringere Strahlung als Fels. Während ich auf dem Aletschgletscher am Concordiaplatz im Mittel eine Ionisierungsstärke von 10,7 Ionen sec^{-1} cm^{-3} maß, erhielt ich auf den anstoßenden Gneisfelsen des Trugbergs 19,6 und in dem aus demselben Material erbauten, aber mit Holz ausgetäfelten Pavillon Cathrein 18,0 Ionen. Auf ähnlichem Glimmerschiefer maß ich am Eggishorn eine sekundliche Erzeugung von 16,8, unter einem überhängenden Fels von 20,0 und auf mit Rasen bewachsenen Gestein einige Meter von einer Felswand entfernt 19,0 und etwas näher am Fels 21,5 Ionen $\times cm^{-3}$.

Die stärkste Strahlung fand ich bis jetzt im Granit des Lötschbergtunnels mit einer sekundlichen Erzeugung von 30 Ionen im Kubikzentimeter. Bei dem Vergleich ist zu beachten, daß bei allen Messungen am Eggishorn und Aletschgletscher der Apparat mit Luft von 584 mm Druck gefüllt war. In Freiburg über Rasen in einem Garten beträgt die sekundliche Ionenerzeugung im Mittel $11{,}3 \cdot cm^{-3}$.

Aufschluß über die Natur der in Rede stehenden Strahlung könnte auch die Kenntnis von deren Schwankungen geben. Von vornherein ist aber die Wahrscheinlichkeit, mit den gebräuchlichen Apparaten solche Schwankungen sicher nachweisen zu können, nicht groß. Nach den Messungen im Bodensee werden in meinem Apparat höchstens 3 Ionen durch die von oben kommenden Strahlen erzeugt, von den 11,3, die hier auf Rasen gemessen werden. Eine Änderung der von oben kommenden Strahlung um 15 Proz. ändert die Gesamtstrahlung (Eigenstrahlung der Gefäßwände, Bodenstrahlung, aus der Atmosphäre kommende Strahlung) nur um etwa 5 Proz. Das ist eine Größe, die angesichts der Änderung des Ausschlages mit der Temperatur gerade noch mit Sicherheit festgestellt werden kann.

Man hat versucht die Störung durch Umhüllen des Apparates mit Watte auszuschließen. Man kann aber auch dadurch nicht verhindern, daß die Temperatur des Apparates im Laufe des Tages den Schwankungen der Lufttemperatur folgt, im Gegenteil durch die Watteumhüllung wird nur bewirkt, daß die einzelnen Teile des Apparates mit ungleicher Geschwindigkeit dem Gang der Lufttemperatur folgen, wodurch der Fehler vergrößert wird. Die Simultanmessungen mit verschiedenen Apparaten[1]) haben demnach auch ergeben, daß auch an demselben Ort verschiedene Apparate im Laufe eines Tages einen verschiedenen Gang aufweisen. Außerdem hat bis jetzt so ziemlich jeder Beobachter einen anderen täglichen Gang gefunden. Ich kann demnach auch die von Bergwitz[2]) gefundene tägliche Periode nicht für reell halten, zumal sie sich nur aus den Mittelwerten ergibt, während an den einzelnen Tagen, offenbar von den Zufälligkeiten der Bewölkung bzw. Sonnenstrahlung bedingt, der scheinbare tägliche Gang der durchdringenden Strahlung ein ganz verschiedener ist. Eigene Versuche, bei denen ich den Wulfschen Apparat gegen den Einfluß der Besonnung sorgfältig geschützt hatte, und besonders solche an Tagen mit bedecktem Himmel, lassen keine tägliche Schwankung der Strahlung erkennen[3]).

Um die Frage definitiv zu lösen, griff ich nach dem Vorgang Rutherfords auf das Quadrantelektrometer zurück. Die größere Kapazität desselben macht auch eine größere Ionisierungskammer notwendig. Die Verwendung einer solchen bringt aber dafür den Vorteil mit sich, daß die durch die Eigenstrahlung der Gefäßwände hervorgerufene Ionisierung zurücktritt gegenüber der von der durchdringenden Strahlung erzeugten. Als Elektrometer verwendete ich das Benndorfsche Registrierinstrument, als Ionisierungskammer ein zylindrisches Gefäß aus 1 mm starkem Zinkblech, von 120 cm Höhe und 50 cm Durchmesser, also 235 Liter Inhalt. Als innere Elektrode dient ein an einem Isolator aufgehängter Stab von 70 cm Länge und 1 cm Durchmesser. Durch ein kurzes, an das Gefäß angelötetes Rohrstück führt von dieser Elektrode ein dünner Draht zu der Klemme des unmittelbar neben dem Gefäß in einem Holzkasten aufgestellten Benndorfschen Elektrometers. Der ganze Apparat stand auf einem Rasenstück im Garten, und zwar auf einem Lattengestell 30 cm über dem Boden. Chlorkalzium hielt das Innere der Ionisierungskammer und des Elektrometerkastens trocken. Aufgeladen wurde auf etwa 400 Volt. Von der Güte der Isolation kann man sich beim Benndorfschen Elektrometer leicht überzeugen, wenn man dasselbe aufladet, ohne es mit der Ionisierungskammer zu verbinden. Die Isolation in letzterer konnte

1) Wulf, diese Zeitschr. **14**, 1141, 1913.
2) Bergwitz, l. c.
3) Gockel, diese Zeitschr. **14**, 1143, 1913.

durch Entfernung der inneren Elektrode ebenfalls geprüft werden. Über diese Registrierungen, die noch an anderen Orten fortgesetzt werden sollen, kann ich jetzt schon berichten, daß sie keine Spur einer täglichen Schwankung erkennen lassen. Während anhaltender Regen mußte die Registrierung unterbrochen werden, da es bei solchem Wetter nicht gelang die gute Isolation im Elektrometerkasten aufrecht zu erhalten. Die erhaltenen Kurven, die einen durchaus gleichmäßigen Abfall zeigen, sind also mit wenigen Ausnahmen an niederschlags- und nebelfreien Tagen aufgenommen worden. Zu demselben Resultate, daß nämlich eine tägliche Schwankung in einem nachweisbarem Maße nicht existiert, kam auch Kolhörster mit dem verbesserten Apparate.

Eine jährliche Schwankung kann schon nachgewiesen werden, auch wenn sie nicht so groß ist wie die tägliche, da die Tagesmittel natürlich mit größerer Sicherheit bestimmt werden können als die Stundenwerte. Eine große Wahrscheinlichkeit hatte auch die Existenz einer solchen nicht für sich, weil die Tagesmittel von zwei meteorologisch ganz verschiedenen Tagen oft auf 1 Proz. genau untereinander übereinstimmten. Von den zahlreichen Messungen, die ich anstellte, sollen hier nur die aus der Zeit von Mai 1914 bis Juli 1915 angeführt werden, weil in dieser Zeit am Apparate keine Veränderung vorgenommen wurde. Die Messungen wurden, soweit es die Zeit erlaubte, täglich gemacht. Der Apparat stand über Nacht im Zimmer, und wurde dort 8 a abgelesen, nachdem er 7^h aufgeladen war und nun auf ein Rasenstück im Garten gebracht, wo er bis 9 p blieb. Auch im Hochsommer war um diese Stunde der Beobachtungsplatz schon seit 2—3 Stunden im Schatten, so daß man wohl annehmen konnte, daß sowohl bei der Morgen- als auch bei der Abendablesung der Apparat in allen seinen Teilen die gleiche Temperatur besaß, daß also die Einstellung von der Temperatur unabhängig war.

Die Resultate sind:

1914.

Januar	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	September	Oktober	November	Dezember
				11,9	11,1	11,1	—	11,4	11,3	11,3	10,9

1915.

10,7	10,6	11,1	11,3	11,7	12,2	12,0

Die Zunahme der Strahlung in der wärmeren Jahreszeit ist unverkennbar. Auch Bergwitz[1], dessen Messungen sich nur über die 3 ersten Monate des Jahres erstrecken, fand eine Zunahme der Strahlung mit vorrückender Jahreszeit. Augenscheinlich handelt es sich hier um einen Einfluß der Temperatur auf den aus dem Boden kommenden Teil der Strahlung. Das beweist am besten der Unterschied der Strahlungswerte in dem verhältnismäßig kalten Juni 1914 (mittlere Temperatur 14,0°) und dem Juni 1915 (mittlere Temperatur 17,0°). Zu demselben Resultat führten auch frühere Beobachtungen. Ich führe hier nur noch eine kurze Reihe an, die mit einem Apparat von stärkerer Eigenstrahlung gewonnen wurde. Der Apparat stand auf einem 1,7 m hohen Lattengestell auf dem Rasenstück im Garten.

1912.			1913.	
Juli,	August,	September	Januar,	Februar
19,4	19,3	19,6	18,8	18,5.

Schon der Umstand, daß, wie ich oben angegeben habe, die Strahlung an aufeinander folgenden, meteorologisch ganz verschiedenen Tagen gleich bleibt, beweist, daß der Teil der Strahlung, dessen Schwankungen wir hier beobachten, nicht aus der Atmosphäre, sondern aus den obersten Schichten des Bodens kommt, die sich im Laufe der wärmeren Jahreszeit, infolge der stärkeren Bodenatmung stärker mit radioaktiven Induktionen anreichern. Daß dieser Einfluß in der Atmosphäre schon fast verschwindet, zeigt sich daraus, daß auf der Plattform eines 13 m hohen Turmes, auf welchem der Apparat durch Mauerwerk gegen die Bodenstrahlung geschützt ist, sich ein Unterschied in der Strahlung zwischen Sommer und Winter kaum mehr nachweisen ließ. Das Monatsmittel für den August 1912 war 18,5, für Februar 1913 18,3. Ein nach der oben gegebenen Erklärung zu erwartender Einfluß der Luftdruckschwankung in dem Sinne, daß bei fallendem Barometer die Emanation aus der Tiefe in die oberen Bodenschichten gesaugt, bei steigendem ihr Emportreten verlangsamt wird, die Strahlung also abnimmt, und umgekehrt zunimmt mit abnehmendem Luftdruck, ist von Berndt[2]) in Argentinien wirklich gefunden worden. Er tritt auch in meinen Beobachtungen in Freiburg zutage, jedoch nur im Mittel aus mehreren Monaten, im einzelnen wird der Einfluß der Luftdruckschwankung häufig durch andere Einflüsse, besonders Durchnässung des Bodens überdeckt, und es erscheint mir auch sehr wahrscheinlich,

1) Bergwitz, l. c. S. 589.
2) Berndt, Luftelektrische Beobachtungen in Argentinien. Berlin 1913.

daß die Zunahme der Bodenstrahlung in der warmen Jahreszeit in mindestens ebenso hohem Maße durch die abnehmende Bodenfeuchtigkeit wie durch die zunehmende Temperatur bedingt ist.

Ein Unterschied zwischen Frühjahr und Herbst, der eintreten müßte, wenn die Deklination der Sonne die durchdringende Strahlung merkbar beeinflußte, ist nicht vorhanden; das abweichende Resultat von Mache[1]) erklärt sich wohl dadurch, daß dieser Forscher mit einem nicht verschlossenen Apparat arbeitete. Etwas anders stellte sich die Sache am Eggishorn in 2200 m Höhe. Während, wie oben bemerkt, in der Ebene die Tagesmittel von aufeinander folgenden Tagen kaum voneinander abweichen, schwankten hier innerhalb der 14 Tage umfassenden Beobachtungsperiode die gemessenen Tagesmittel unregelmäßig zwischen 14,9 und 17,1 Ionen/cm^3 $\times$ sec^{-1}. Wenn man auch aus einer so kurzen Messungsreihe noch keine weitgehenden Schlüsse ziehen darf, so hat es doch den Anschein, als ob in dieser Höhe bereits die Schwankungen des aus der Atmosphäre kommenden Anteils der durchdringenden Strahlung sich stärker bemerkbar machen. Daß der aus dem Boden kommende Anteil am Eggishorn stärkere Schwankungen als in der Ebene zeigt, ist wenig wahrscheinlich, da der Apparat auf festem, nur an der Oberfläche verwittertem Felsen stand.

Eine mindestens über ein Jahr sich erstreckende Beobachtungsreihe auf einem Bergobservatorium könnte interessante Aufschlüsse über die Natur der aus der Atmosphäre kommenden Strahlung geben, da auf einer Bergspitze der Einfluß des Bodens zurücktritt oder wenn dieselbe mit Eis oder Firn bedeckt ist, fast ganz verschwindet, während der aus der Atmosphäre kommende Anteil der Strahlung, wie die Ballon- und Gletscherbeobachtungen zeigen, von 2500 m Seehöhe an rasch zunimmt.

Ich fasse die Ergebnisse dieser Untersuchungen kurz zusammen:

1. Eine Wasserschicht von 3,5 m Dicke genügt noch nicht, um die ganze aus der Atmosphäre kommende (kosmische?) Strahlung zu absorbieren.
2. Die Beobachtungen auf Gletschern beweisen ebenso wie die im Ballon gemachten eine Zunahme der durchdringenden Strahlung mit der Höhe.
3. Auf festem kristallinischem Gestein ist die Strahlung intensiver als auf Kulturboden diluvialer Formationen.
4. Eine tägliche Schwankung der durchdringenden Strahlung ist in Freiburg (Schweiz) nicht nachweisbar.
5. Der aus dem Boden kommende Anteil der Strahlung ist stärker in der wärmeren Jahreszeit als in der kalten.
6. Schon in einer Höhe von 2200 m scheint auch der aus der Atmosphäre kommende Anteil von Tag zu Tag Schwankungen aufzuweisen. Weitere Untersuchungen auf Bergspitzen sind wünschenswert.

Eine Vermutung über die Quelle desjenigen Teiles der Strahlung auszusprechen, der nicht aus dem Boden kommt und in geringer Seehöhe etwa 2 Ionen sekundlich in Kubikzentimeter erzeugt, in 9 km Höhe nach Kolhörster aber 80, scheint auch jetzt noch gewagt. Gegen die Sonne als Strahlungsquelle spricht der Mangel eines Unterschieds von Tag und Nacht und die Resultate der Berechnungen v. Schweidlers[1]). Immerhin wäre es von hohem Interesse, durch Beobachtungen auf Bergstationen festzustellen, ob die Strahlung von der Ausdehnung der Sonnenflecken oder der Deklination der Sonne abhängig ist. Gegen die Sonne als Strahlungsquelle scheint mir auch der Umstand zu sprechen, daß weder Mc Lennan und Mc Leod[2]) auf ihrer Fahrt von England nach Kanada, noch Simpson und Wright[3]) auf einer Kreuzfahrt vom Atlantischen Ozean bis in die Südsee, solange sie weit vom Lande entfernt waren, örtliche und zeitliche Schwankungen der durchdringenden Strahlung, von einem gleich zu erwähnenden Einfluß des Barometerstandes abgesehen, nachweisen konnten. Der Umstand, daß Simpson und Wright auch auf hoher See einen Einfluß des Barometerstandes fanden, schwache Zunahme der Strahlung bei niederem Luftdruck, daß ferner er und Wright sowohl als auch Mc Lennan und Mc Leod eine starke Zunahme der Strahlung mit der Annäherung an das Land beobachteten, daß ferner Lassalle[4]) in Manila eine tägliche Schwankung der Strahlung im Betrag von mindestens 1 : 2 im Zusammenhang mit der Periode der Land- und Seewinde beobachtete, könnte Veranlassung geben, die aus der Atmosphäre kommende Strahlung als Strahlung eines in der Atmosphäre enthaltenen, bis jetzt noch unbekannten sehr leichten radioaktiven Gases aufzufassen, wobei dann allerdings auch noch manche Unstimmigkeiten aufzuklären wären. So stimmt die von Simpson

1) H. Mache, Wien. Ber. **119**, 55, 1910.

1) v. Schweidler, Elster und Geitel-Festschrift S. 419.

2) Mc Lennan und Mc Leod, Phil. Mag. **26**, 740, 1913.

3) G. C. Simpson u. C. S. Wright, Proc. Roy. Soc. **85**, 175, 1911.

4) L. J. Lassalle, Phys. Rev. **5**, 135, 1915.

und Wright beobachtete Abhängigkeit vom Barometerstand schlecht mit der aus den Kolhörsterschen Beobachtungen zu folgernden Annahme, daß sich dieses hypothetische Gas hauptsächlich in den oberen Luftschichten ansammelt, und anderes mehr.

Der Solvay-Stiftung, aus deren Mitteln das Registrierelektrometer, die große Ionisierungskammer und verschiedene Hilfsapparate angeschafft werden konnten, spreche ich für die gütige Unterstützung meiner Arbeiten den besten Dank aus.

Freiburg (Schweiz), September 1915.

(Eingegangen 17. September 1915.)

Zur Kenntnis der Spektren von Ruthenium, Niobium und Thulium.

Von Emil Paulson.

In einem früheren Aufsatz (Das Wellenzahlensystem des Rutheniums, diese Zeitschr. **16**, 81—84, 1915) habe ich eine Anordnung von 548 *Ru*-Linien gegeben, welche sich in 65 mehr- oder weniger vollständigen Gruppen von je 18 Linien zusammenfassen lassen. Die Differenzen zwischen den Wellenzahlen entsprechender Linien sind dann für sämtliche Gruppen identisch und haben folgende Werte ($A-R$ bezeichnet die Wellenzahlen):

$B-A=$	1408,78	$K-J=$	491,44
$C-B=$	2198,97	$L-K=$	40,48
$D-C=$	792,94	$M-L=$	560,67
$E-D=$	31,04	$N-M=$	938,29
$F-E=$	1440,29	$O-N=$	3832,68
$G-F=$	62,99	$P-O=$	621,86
$H-G=$	62,96	$Q-P=$	901,23
$I-H=$	286,79	$R-Q=$	1191,04
$J-I=$	195,54		

woraus man durch einfaches Addieren die Differenz der Wellenzahlen zweier beliebiger Linien innerhalb einer Gruppe erhält. Das ganze Intervall umfaßt also 15057,99 Wellen.

Als Ergänzung dieser Untersuchung führe ich hierunter (Tabelle I) noch 91 andere Linien an, die demselben System angehören. Von besonderem Interesse sind die drei ersten Gruppen,

Tabelle I.

		I	ν	(+) Δ
G_1	B	2	29 404,07	
	D	5	26 411,78	2992,29
	E	5	26 380,70	31,08
	G	2	24 877,48	1503,22
	$\mathcal{J}$	0	24 332,08	545,40
	P	2	17 840,41	6485,67
	2	2	16 945,27	901,14
G_2	A	2	31 236,62	
	C	4	27 629,42	3607,20
	D	4	26 836,63	792,79
	E	7	26 805,41	31,22
	I	3	24 952,09	1853,32
	$\mathcal{J}$	4	24 756,33	195,76
	K	2	24 265,07	491,26
	L	2	24 224,69	40,38
	P	2	18 271,34	5953,35
	2	3	17 370,22	901,12
G_3	I	1	25 494,08	
	$\mathcal{J}$	5	25 298,20	195,88
	K	3	24 806,81	491,39
	N	8	23 267,23	1539,58
	P	2	18 812,84	4454,39
G_4	D	1	18 956,49	
	E	1	18 987,44	30,95
	F	1	20 427,05	1439,61
	H	1	20 553,93	126,88
	K	4	21 527,32	973,39
	D	2	23 442,43	
	E	3	23 473,25	30,82
	F	2	24 913,62	1440,37
	L	0	26 053,74	1140,12
	N	1	27 553,14	1499,40
	O	4	31 385,74	3832,60
	P	4	32 007,37	621,63
G_5	A	1	21 916,51	
	B	4	23 325,20	1408,69
	E	0	26 348,17	3022,97
	L	4	28 928,74	2580,57
	M	2	29 489,48	560,74
	P	5	34 882,83	5393,35
G_6	A	1	22 570,92	
	B	2	23 979,56	1408,64
	C	2	26 178,70	2199,14
	E	2	27 002,65	823,95
	L	4	29 583,17	2580,52
G_7	A	2	23 152,06	
	B	2	24 560,61	1408,55
	D	1	27 553,14	2992,53
	E	5	27 583,54	30,40
	F	1	29 023,79	1440,25
	K	1	30 123,56	1099,77
	L	2	30 164,27	40,71
	M	4	30 725,08	560,81
	O	3	35 496,37	4771,29
G_8	A	4	23 538,83	
	B	2	24 947,49	1408,66
	C	1	27 146,40	2198,91
	H	2	29 536,77	2390,37
	I	2	29 822,97	286,20
	L	5	30 550,95	727,98
G_9	A	2	24 693,98	
	B	2	26 102,65	1408,67
	E	4	29 125,56	3022,91
	H	3	30 691,98	1566,42
	I	3	30 978,74	286,76
	L	4	31 706,48	727,74
	O	1	37 037,58	5331,10
G_{10}	A	2	24 868,51	
	B	2	26 277,28	1408,77
	E	3	29 300,16	3022,88
	F	1	30 740,47	1440,31
	H	3d	30 866,58	126,11
	$\mathcal{J}$	3	31 349,54	482,96
	K	3	31 841,05	491,51
	L	3	31 881,05	40,00
	O	1	37 213,32	5332,27
	P	4	37 835,22	621,90
G_{11}	A	4	28 928,74	
	B	4	30 337,50	1408,76
	C	4	32 536,84	2199,34
	D	2	33 329,56	792,72
	E	2	33 360,69	31,13
	G	2	34 863,98	1503,29
	H	2	34 927,06	63,08
	L	1	35 941,36	1014,30
G_{12}	A	2	29 187,54	
	B	5	30 596,78	1408,04
	E	2	33 619,66	3022,88
	I	2	35 472,81	1853,15
	$\mathcal{J}$	1	35 668,52	195,71
	L	2	36 200,41	531,89

da hier die Reihenfolge der Linien umgekehrt ist und die Differenzen (im früheren Sinn genommen) folglich als negative Größe anzusehen sind. Diese Erscheinung tritt übrigens auch in anderen Spektren auf.

In vorstehender Tabelle I geben die Buchstaben A—R den Platz jeder Linie innerhalb ihrer Gruppe an. I, ν und $\triangle$ bezeichnen die Intensitäten der Linien, die Wellenzahlen und die Differenzen der letzteren.

In bezug auf die Spektren von Niobium und Thulium habe ich nur vorläufige Untersuchungen vorgenommen. Es fehlt mir jedoch an Zeit diese jetzt zu vervollständigen, und so gebe ich hier die bisher erhaltenen Ergebnisse. In Niobium ist es mir gelungen, eine Gruppe von je 5 Linien herauszusondern, deren Wellenzahlendifferenz im Mittel $\triangle_1 = 720{,}25$, $\triangle_2 = 1027{,}02$, $\triangle_3 = 355{,}19$ und $\triangle_4 = 303{,}29$ sind. Sie werden in der folgenden Tabelle II zusammengestellt. Die Messungen rühren von Exner und Haschek her.

Tabelle II.

I	A	$\triangle_1$=720,25	I	B	$\triangle_2$=1027,02	I	C	$\triangle_3$=355,19	I	D	$\triangle_4$=303,29	I	E
			3	21 508,15	1027,52	20	22 535,67	354,86	8	22 890,53	303,30	8	23 193,83
2	20 876,09	720,83	2	21 596,92	1027,51	2	22 024,43	354,57	4	22 979,00			
			2	21 944,16	1026,25	2	22 970,39	355,18	4	23 325,57	303,30	4	23 628,87
4	21 238,32	720,35	3	21 958,67	1027,40	2	22 986,07				658,44	10	23 644,51
									20	23 707,14	303,56	15	24 010,70
			1	22 471,51	1026,61	5	23 498,12	355,53	10	23 853,65	303,40	3	24 157,05
2	21 855,34	720,01	3	22 575,35				1381,85	3	23 957,20			
						15	23 725,30	354,78	20	24 080,08	303,38	20	24 383,46
1	22 112,05	720,61	2	22 832,66	1027,48	20	23 860,14	355,28	8	24 215,42			
			2	23 128,66	1026,57	20	24 155,23	355,29	30	24 510,52			
3	23 102,16	719,95	2	23 822,11							1685,62	6	25 507,73
20	23 113,10	720,14	2	23 833,30	1026,76	1	24 860,06	355,27	4	25 215,33			
			5	24 004,47	1026,93	4	25 121,40	355,40	3	25 476,80	303,17	3	25 779,97
8	23 836,26	720,19	1	24 556,45							1085,86	10	26 272,31
						3	25 788,82	354,90	4	26 143,72	302,84	5	26 446,56
			2	24 825,60	1027,28	2	25 852,88	355,25	3	26 208,13	303,07	3	26 511,20
									20	26 294,13	303,53	10	26 597,66
			4	25 215,33	1026,98	10	26 242,31	355,35	10	26 597,66			
						5	26 353,31	354,81	3	26 708,12	303,51	1	27 011,63
						10	26 375,27	355,62	10	26 730,89			
50	24 635,76	720,31	5	25 356,07	1027,07	15	26 383,14	354,83	20	26 737,97	303,67	10	27 041,64
5													
			10	25 543,63	1026,54	3	26 570,17	355,48	3	26 925,65	303,17	2	27 228,82
2	25 183,59				1747,29	20	26 930,88	355,37	8	27 286,25			
1	25 221,69	720,33	2	25 942,02	1027,05	1	26 969,07	355,34	3	27 324,41	302,95	3	27 627,36
			3	26 416,73	1026,77	2	27 443,50	355,28	1	27 798,78			
									10	27 964,21	303,14	10	28 267,35
3	26 073,51	720,41	2	26 793,92							1685,56	2	28 479,48
6	26 182,69	719,57	8	26 902,26	1027,42	15	27 929,68	355,42	10	28 285,10	303,32	3	28 588,42
3	26 642,94	720,28	1	27 363,22				1381,99	5	28 745,21			

In Thulium habe ich nur das Vorkommen zahlreicher Paare mit der Wellenzahlendifferenz 237,00 feststellen können. Die nachfolgende Tabelle III enthält einige dieser Paare, deren Komponenten eine größere Intensität besitzen. Wie bekannt hat Auer gezeigt, daß Thulium kein einfaches Element ist, sondern aus wenigstens drei Komponenten besteht Tm_1, Tm_2 und Tm_3. Es zeigt sich auch, daß alle von den geordneten Linien, über deren Ursprung Angaben vorliegen, der Komponente Tm_2 angehören. Von den beiden Linien $\lambda = 4242$ ($\nu = 23\,572{,}12$) und $\lambda = 4200$ ($\nu = 23\,809{,}23$) rechnen Exner und Haschek die erste zu Erbium und die zweite zu Terbium. Sie gehören wahrscheinlich jedoch zu Thulium, da sie ein Paar mit der oben erwähnten Differenz bilden. Das

Tabelle III.

I	A	$\triangle$ = 237,00	I	B
4	22 077,24	237,02	10	22 314,26
10	23 572,12	237,11	4	23 809,23
3	25 026,77	237,18	8	25 263,95
8	25 749,50	237,15	50	25 986,65
20	26 344,21	236,76	20	26 580,97
4	26 348,24	236,97	20	26 585,21
15	26 778,85	236,93	15	27 015,78
15	27 024,04	236,99	5	27 261,03
4	28 037,75	237,04	3	28 274,79
10	28 953,45	236,81	4	29 190,26
4	29 410,90	237,09	8	29 647,99
3	30 147,54	236,69	5	30 384,23
5	30 279,17	237,01	4	30 516,18
4	30 455,03	236,76	5	30 691,79
4	30 611,19	236,92	5	30 848,11
8	31 516,22	237,17	2	31 753,39
8	31 670,73	237,37	10	31 908,10

gleiche gilt für die Linie $\lambda = 3373 (\nu = 29647{,}99)$, die sie auch Erbium zuschreiben.

Lund, 18. September 1915.

(Eingegangen 20. September 1915.)

Elektronentheorie der Metalle und Nernstsche Formel.

Von Karl F. Herzfeld.*

Einleitung[1].

Nach der Elektronentheorie der Metalle ist ein Teil der Atome in positive Ionen und Elektronen zerspalten. Ist nun das Metall in Kontakt mit irgendeinem andern Medium, so wird sich für alle 3 Teilchengattungen (Atome, Ionen, Elektronen) eine Gleichgewichtsverteilung zwischen den beiden Phasen (Metall und Umgebung) herstellen. Diese Gleichgewichtsverteilung ist für ein ideales Gas, als welches wir die Elektronen betrachten wollen, mit Hilfe des Boltzmannschen Theorems aus der Arbeit berechenbar, die zur Überführung aus einem Raum in den andern nötig ist. Bei den anderen Teilchen, die als fest gebunden betrachtet werden müssen, kommen noch Faktoren quantentheoretischer Natur dazu. Ist das zweite Medium Wasser, so werden sich also auch in diesem positive Ionen finden. Die Zahl dieser Ionen ist aber durch die Nernstsche Formel bestimmt, so daß ein inniger Zusammenhang zwischen dieser und den Verteilungsformeln besteht. Andererseits ist durch das experimentell gefundene Vorhandensein der positiven Metallionen im Wasser auch ihr Vorhandensein im Metall bewiesen. Die Existenz freier Elektronen ist damit allerdings noch nicht zwingend gezeigt, doch ergibt eine mit den folgenden Zahlen und Formeln durchgeführte Überschlagsrechnung, daß die Energie, die zum Lostrennen dieser eventuell gebundenen Elektronen nötig ist, nur eine geringe sein kann.

Wir werden die Elektronen im folgenden als frei betrachten.

Einwertige Metalle.

Wir untersuchen ein System, das aus dem Metall, angrenzender Lösung und darüber freiem Raum besteht. Zwischen Metall und Lösung bestehe die Potentialdifferenz ε. Wir bezeichnen alle Größen, die sich auf Atome beziehen, mit dem Index A, die sich auf positive Ionen beziehen, mit dem Index J, die sich auf Elektronen beziehen, mit dem Index E. Außerdem bekommen sie für das feste Metall den Index f, für den darüber befindlichen Dampf den Index D. Zwischen Metall und Dampf bestehe die Voltasche Spannungsdifferenz φ, so daß die Arbeit, die nötig ist, ein freies Elektron aus dem Metall in den Dampf zu schaffen, $-\varphi e$ ist. (e Absolutwert der Elektronenladung $= \frac{F}{N}$, $F = 96540$ Coulomb). Die Spannungsdifferenz ε verlegen wir an die Grenze Lösung —Dampf, so daß dort die Spannungsdifferenz $\varphi - \varepsilon$ besteht.

Nun wenden wir auf zwei Vorgänge in unserm System den 1. Hauptsatz an. Wir verdampfen[1] 1 Atom (pro g-Atom geleistete Arbeit = Verdampfungswärme L), dissoziieren es im Dampfraum (Arbeit = Ionisationsarbeit J), schaffen erst das Ion in die Lösung und gewinnen dabei die Arbeit $A_0 + (\varphi - \varepsilon) F$, dann das Elektron und gewinnen dabei die Arbeit $E_0 - (\varphi - \varepsilon) F$. Hierbei bedeuten A_0 und E_0 die entsprechenden Arbeiten, wenn keine Potentialdifferenz zwischen Lösung und Dampf besteht. Das Elektron vereinigen wir mit einem Wasserstoffion, das entstandene Atom mit einem zweiten zu einem Wasserstoffmolekül und entfernen dieses aus dem Wasser. Die dabei im ganzen geleistete Arbeit ist $B + E_0$; $B = (B + E_0) - E_0$ ist also die Arbeit, die nötig ist, um 1 g Atom Wasserstoffionen in wässeriger Lösung durch Hineinschaffen eines Mols Elektronen in ein halbes Mol Wasserstoffgas zu verwandeln.

Das Endresultat ist die Ersetzung von 1 g Atom Wasserstoffionen durch 1 g Atom Metallionen. Dasselbe geschieht aber beim Auflösen des Metalls in verdünnten Säuren. Die gewonnene Energie muß also der Lösungswärme λ gleich sein.

$$\lambda = A_0 - L - J - B. \qquad (A)$$

Als zweiten Prozeß benutzen wir folgenden.

Wir verdampfen und dissoziieren ein Atom, die dazu nötige Arbeit ist $L + J$. Dasselbe erreichen wir, wenn wir das Atom im Innern des Metalls dissoziieren (Arbeit A), dann das Elektron herausschaffen (Arbeit $-\varphi F$), zuletzt das Ion (Arbeit l[2]); hier ist der elektrische Teil der Arbeit an der Oberfläche inbegriffen.

Das gibt:

$$L + J = A - \varphi F + l. \qquad (B)$$

* Wenn die Literaturangaben sowie die zahlenmäßige Diskussion nicht mit der wünschenswerten Vollständigkeit durchgeführt sind, so bitte ich das mit den jetzigen Verhältnissen zu entschuldigen, da mir hier natürlich keine Bibliothek zur Verfügung steht. Herrn Privatdozent Dr. F. Paneth, Assistent am Radiuminstitut in Wien, bin ich für seine briefliche Unterstützung, die allein die Fertigstellung ermöglichte, zu größtem Dank verpflichtet.

1) Beim absoluten Nullpunkt der Temperatur.

2) Dieselbe muß durchaus nicht $= L + \varphi F$ sein.

Nun gehen wir zur Betrachtung der Gleichgewichte über.

Es bestehen folgende Gleichungen:

I. im Metall[1]) $C_{\gamma f} C_{Ef} = C_{Af}[A]\, e^{-\frac{A}{RT}}$[2]); (I)

II. im Dampf $C_{\gamma D} C_{ED} = C_{AD}[J]\, e^{-\frac{\gamma}{RT}}$; (II)

III. für das Gleichgewicht zwischen Dampf und Metall:

a) bei den Atomen die Dampfdruckformel

$$C_{AD} = C_{Af}[L]\, e^{-\frac{L}{RT}}; \quad \text{(IIIa)}$$

b) bei den Ionen $C_{\gamma D} = C_{\gamma f}[l]\, e^{-\frac{l}{RT}}$; (IIIb)

c) bei den freien Elektronen

$$C_{ED} = C_{Ef}\, e^{+\frac{\varphi F}{RT}}. \quad \text{(IIIc)}$$

Bei den freien Elektronen ist also angenommen, daß die Verteilung zwischen den beiden Räumen der klassischen kinetischen Theorie folgt.

IV. Für das Gleichgewicht zwischen den Ionen im Dampf und im Wasser (γ = Ionenkonzentration im Wasser)

$$C_{\gamma D} = \gamma\, e^{-\frac{\Lambda_0 + (\varphi - \varepsilon)F}{RT}}. \quad \text{(IV)}$$

Hier wurde dieselbe Annahme gemacht wie unter (IIIc).

Diese Formel ist im wesentlichen identisch mit der Nernstschen, deren kinetische Bedeutung (im Fall des Gleichgewichtes) damit gegeben ist. Um die Beziehung auf den Dampf zu entfernen benutzen wir noch (IIIb)

$$C_{\gamma f} = \frac{\gamma}{[l]}\, e^{-\frac{\Lambda_0 + \varphi F - l}{RT}}\, e^{+\frac{\varepsilon F}{RT}},$$

oder in der Form der Nernstschen Formel geschrieben

$$-\frac{\varepsilon F}{RT} = \lg\frac{\gamma}{C}, \quad C = C_{\gamma f}[l]\, e^{\frac{\Lambda_0 + \varphi F - l}{RT}}. \quad (1)$$

C ist bekanntlich

$$C = 10^{-3}\, e^{+\frac{\varepsilon_0 F}{RT}},$$

wo ε_0 die Zersetzungsspannung ist und der Faktor 10^{-3} daher rührt, daß wir $\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}$, die Elektrochemiker aber $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ benutzen. Im folgenden setzen wir $\varepsilon = 0$, benutzen also C; γ folgt dann aus der obigen Beziehung. Die Gleichungen für die Luft-Lösunggleichgewichte von Ionen und Elektronen geben nichts Neues von Interesse.

1) Daß diese Gleichung und nicht die früher (diese Zeitschr. **14**, 1120, 1913) von mir abgeleitete $C_{Ef} = [\gamma]\, e^{-\frac{\gamma}{RT}}$ richtig ist, wird gleich gezeigt.

2) $[A]$ usw. bedeuten quantentheoretische Ausdrücke, über die später gesprochen wird.

Nun setzen wir (III) in (II) ein und finden

$$C_{\gamma f} C_{Ef}[l]\, e^{-\frac{l - \varphi F}{RT}} = C_{Af}[L][J]\, e^{\frac{L + \gamma}{RT}},$$

oder mit Benutzung von (B)

$$C_{\gamma f} C_{Ef}[l]\, e^{\frac{A}{RT}} = C_{Af}[L][J].$$

Dies zeigt, daß die seinerzeit gegebene Gleichung[1])

$$C_{Ef} = \frac{b}{a} C_{\gamma f} = [A]\, e^{-\frac{A}{RT}},$$

falsch ist und die Elektronendissoziation im Metall eine bimolekulare Reaktion ist.

Setzt man (I) ein, so erhält man

$$[l][A] = [L][J].$$

Da die Temperaturabhängigkeit von $[l]$ und $[L]$ aus thermodynamischen Gründen gleich ist, setzen wir

$$K[l] = [L] \quad [A] = K[J]. \quad (2)$$

Sei nun der den Elektronen im Innern zur Verfügung stehende freie Raum a, der für die Ionen b (so daß die Zahl der Ionen $= NC_{\gamma f} b$ ist), dann ist infolge der Neutralität des Metalls

$$aC_{Ef} = bC_{\gamma f}. \quad (V)$$

Ferner ist $C_{Af} = \frac{d}{M} - bC_{\gamma f}$, wo d die Dichte, M das Molekulargewicht ist.

Setzen wir (IV) in (II) ein, so wird

$$C_{ED} = \left(\frac{d}{M} - aC_{Ef}\right)\frac{[L][J]}{C}\, e^{\frac{\Lambda_0 - L - \gamma + \varphi F}{RT}}.$$

Benutzen wir weiter (IIIc) und (A), so finden wir

$$C_{Ef} = \left(\frac{d}{M} - aC_{Ef}\right)\frac{[L][J]}{C}\, e^{\frac{\Lambda_0 - L - \gamma}{RT}} = \left(\frac{d}{M} - aC_{Ef}\right)\frac{[L][J]}{C}\, e^{\frac{\lambda + B}{RT}},$$

oder

$$C_{Ef} = \frac{\frac{d}{M}\frac{[L][J]}{C}\, e^{\frac{\lambda + B}{RT}}}{1 + a\frac{[L][J]}{C}\, e^{\frac{\lambda + B}{RT}}}. \quad (3)$$

Für $C_{\gamma f}$ erhalten wir aus (IV)

$$C_{\gamma f} = K\frac{C}{[L]}\, e^{-\frac{\lambda + B + A}{RT}}. \quad (4)$$

Das in (V) eingesetzt, ergibt eine quadratische Gleichung für C mit der Lösung

1) Vgl. Anm. 1 der vorhergehenden Spalte.

$$C = \frac{d}{M}[L][J]\,e^{\frac{\lambda+B}{RT}} \left(\sqrt{\frac{aM}{bd}\,\frac{1}{K}\,\frac{e^{\frac{A}{RT}}}{[J]} + \frac{a^2M^2}{4d^2}} - \frac{aM}{2d}\right). \tag{4'}$$

Zur Diskussion wollen wir unterscheiden, ob

$$\frac{ab}{4}\,\frac{1}{d}\,\frac{1}{M}\,K[J]\,e^{-\frac{A}{RT}} \ll 1 \text{ oder } \gg 1.$$

Es ist klar, daß im ersten Fall die Dissoziation im Metall klein, im zweiten groß ist. Wir entwickeln in Reihen und finden im ersten Fall

$$C = \sqrt{\frac{a}{b}\,\frac{1}{K}\,\frac{d}{M}}\,[L][J]^{\frac{1}{2}}\,e^{\frac{2\lambda+2B+A}{2RT}} \left\{1 - \left(\frac{ab}{4}\,\frac{M}{d}\,K[J]\,e^{-\frac{A}{RT}}\right)^{\frac{1}{2}} + \right. \tag{5}$$
$$\left. + \frac{1}{2}\,\frac{ab}{4}\,\frac{M}{d}K[J]e^{-\frac{A}{RT}} - \frac{1}{8}\left(\frac{ab}{4}\,\frac{M}{d}K[J]e^{-\frac{A}{RT}}\right)^2 + \cdots\right\},$$

im zweiten

$$C = \frac{d}{Mb}\,\frac{1}{K}[L]\,e^{\frac{\lambda+B+A}{RT}} \left\{1 - \frac{1}{ab}\,\frac{d}{M}\,\frac{e^{\frac{A}{RT}}}{K[J]} + 2\,\frac{d^2}{M^2}\,\frac{e^{\frac{2A}{RT}}}{K^2[J]^2} - \cdots\right\}, \tag{6}$$

(V) und (4) ergibt hieraus

$$C_{Ef} = \frac{b}{a}\,C_{\gamma f} = \sqrt{\frac{b}{a}\,\frac{d}{M}}\,K[J]^{\frac{1}{2}}\,e^{-\frac{A}{2RT}} \left\{1 - \left(\frac{ab}{4}\,\frac{M}{d}K[J]e^{-\frac{A}{RT}}\right)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}\,\frac{ab}{4}\,\frac{M}{d}K[J]e^{-\frac{A}{RT}} \cdots\right\}, \tag{7}$$

im ersten Fall

$$C_{Ef} = \frac{b}{a}\,C_{\gamma f} = \frac{1}{a}\,\frac{d}{M} \left\{1 - \frac{1}{ab}\,\frac{d}{M}\,\frac{e^{\frac{A}{RT}}}{K[J]} + 2\,\frac{d^2}{M^2}\,\frac{e^{\frac{2A}{RT}}}{K^2[J]^2} - \cdots\right\}, \tag{8}$$

im zweiten Fall, in dem also der Bruchteil der Moleküle

$$\frac{1}{ab}\,\frac{d}{M}\,\frac{e^{\frac{A}{RT}}}{K[J]} - 2\,\frac{d^2}{M^2}\,\frac{e^{\frac{2A}{RT}}}{K^2[J]^2},$$

unzersetzt bleibt.

Zweiwertige Metalle.

Hier sind von vornherein verschiedene Annahmen über die Art der zwei Dissoziationen möglich. Wir wollen als einfachsten Fall annehmen, daß zuerst ein bestimmtes Elektron (Arbeit A_1, J_1) und erst, wenn dieses schon den Atomverband verlassen hat, ein bestimmtes zweites (Arbeit A_2, J_2) abgetrennt werden kann. Daß die Reihenfolge dieser Vorgänge auch umgekehrt sein kann, ist unwahrscheinlich, da sonst zwei verschiedene Arten einfach geladener Ionen auftreten würden. Dagegen ist möglich, daß erst irgendeines der zwei Elektronen abgespalten wird, wozu die Arbeit A_1, J_1 nötig wäre, und dann das zweite. Das hätte eine Multiplikation der rechten Seiten von (I'), (II) mit 2 zur Folge. Dieser Faktor 2 wäre im weiteren überall dazuzusetzen, wo $e^{-\frac{A_1}{RT}}$, $e^{-\frac{J_1}{RT}}$ auftritt.

Die Gleichungen für die erste Dissoziation lauten wie für einwertige Stoffe

$$C_{1f}C_{Ef} = K_1 C_{Af}[J]\,e^{-\frac{A_1}{RT}} = K_1\left\{\frac{d}{M} - b(C_{1f}+C_{2f})\right\}[J]\,e^{-\frac{A_1}{RT}}, \tag{I'}$$

$$C_{1D}\,C_{ED} = C_{AD}[J]\,e^{-\frac{J_1}{RT}} = \left\{\frac{d}{M} - b(C_{1f}+C_{2f})\right\}[J][L]\,e^{-\frac{L+J_1}{RT}}, \tag{II' IIIa'}$$

$$C_{1D} = C_{1f}\,\frac{[L]}{K_1}\,e^{-\frac{l_1}{RT}}, \tag{IIIb'}$$

$$C_{ED} = C_{Ef}\,e^{+\frac{\varphi F}{RT}}, \tag{IIIc'}$$

$$C_{1D} = C_1\,e^{-\frac{A_1+\varphi F}{RT}} \tag{IV'}$$

$$\lambda_1 = A_1 - L - J_1 - B, \tag{A'}$$

$$L + J_1 = A_1 - \varphi F + l_1. \tag{B'}$$

Dazu kommen folgende analog gebaute für den zweiten Vorgang:

$$C_{2f}C_{Ef} = K_2 C_{1f}[J]\,e^{-\frac{A_2}{RT}}, \tag{I''}$$

$$C_{2D}\,C_{ED} = C_{1D}[J]\,e^{-\frac{J_2}{RT}}, \tag{II''}$$

$$C_{2D} = C_{2f}\,\frac{[L]}{K_1K_2}\,e^{-\frac{l_2}{RT}}, \tag{IIIb''}$$

$$C_{2D} = C_2\,e^{-\frac{A_2+2\varphi F}{RT}}, \tag{IV''}$$

$$\lambda_2 = A_2 - L - J_1 - J_2 - 2B, \tag{A''}$$

$$L + J_1 + J_2 = A_1 + A_2 - 2\varphi F + l_2, \tag{B''}$$

$$aC_{Ef} = b(C_{1f} + 2C_{2f}). \tag{V'}$$

(IIIb') und (IV) ergeben wie früher mit (A'), (B')

$$C_{1f} = K_1\,\frac{C_1}{[L]}\,e^{-\frac{\lambda_1+B+A_1}{RT}}. \tag{9}$$

Setzen wir dann die aus (V') folgende Gleichung

$$C_{1f} + C_{2f} = \frac{1}{2}\left(\frac{a}{b}\,C_{Ef} + C_{1f}\right),$$

sowie obigen Wert für C_{1f} ein, so finden wir

$$C_{Ef} = \frac{K_1[J]e^{-\frac{A_1}{RT}}\left(\frac{d}{M} - \frac{b}{2}C_{1f}\right)}{C_{1f} + \frac{a}{2}K_1[J]e^{-\frac{A_1}{RT}}} = \frac{\frac{d}{M}[L]e^{\frac{\lambda_1+B}{RT}} - \frac{b}{2}K_1C_1e^{-\frac{A_1}{RT}}}{C_1 + \frac{a}{2}[L][J]e^{\frac{\lambda_1+B}{RT}}}. \quad (10)$$

Nun können wir aus (I''), (9) und (10) C_{2f} finden

$$C_{2f} = \frac{K_1K_2}{[L]}C_1e^{-\frac{\lambda_1+B+A_1+A_2}{RT}} \frac{C_1 + \frac{a}{2}[L][J]e^{\frac{\lambda_1+B}{RT}}}{\frac{d}{M}[L]e^{\frac{\lambda_1+B}{RT}} - \frac{b}{2}K_1C_1e^{-\frac{A_1}{RT}}}, \quad (11)$$

(IIIb''), (IV'') und (A''), (B'') ergibt

$$C_{2f} = \frac{K_1K_2}{[L]}C_2e^{-\frac{\lambda_2+2B+A_1+A_2}{RT}}. \quad (9')$$

So erhalten wir folgende Beziehung zwischen C_1 und C_2

$$C_2e^{-\frac{\lambda_1-2\lambda_2}{RT}}\frac{d}{M}[L] = C_1^2\frac{1 + \frac{a}{2}[L][J]\frac{1}{C_1}e^{\frac{\lambda_1+B}{RT}}}{1 - \frac{b}{2}K_1C_1\frac{M}{d}\frac{1}{[L]}e^{-\frac{\lambda_1+B+A_1}{RT}}}. \quad (12)$$

Diese Gleichung werden wir später benutzen, um K_1 abzuschätzen.

Der Faktor von C_1^2

$$= \frac{\text{Gesamtzahl der Moleküle}}{\text{Zahl der zersetzten Moleküle}}$$

im Metall.

Um nun die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Größen zu erhalten, berechnen wir aus (I') und (V)

$$C_{1f} = \frac{\frac{d}{M} - \frac{1}{2}aC_{Ef}}{C_{Ef} + \frac{1}{2}bK_1[J]e^{-\frac{A_1}{RT}}}K_1[J]e^{-\frac{A_1}{RT}}.$$

Dann multiplizieren wir (V') mit C_{Ef} und benutzen (I'')

$$\frac{a}{b}C^2_{Ef} = C_{1f}C_{Ef} + 2C_{2f}C_{Ef} = C_{1f}\left(C_{Ef} + 2K_2[J]e^{-\frac{A_2}{RT}}\right).$$

Das gibt nach Einsetzen von C_{1f} und Umformen

$$C^2_{Ef} + bK_1[J]e^{-\frac{A_1}{RT}}C^2_{Ef} - K_1[J]e^{-\frac{A_1}{RT}}\left(\frac{bd}{aM} - bK_2[J]e^{-\frac{A_2}{RT}}\right)C_{Ef} = 2\frac{bd}{aM}K_1K_2[J]^2e^{-\frac{A_1+A_2}{RT}}. \quad (13)$$

Hier sind je nach den Größenverhältnissen von K_1, K_2, $[J]$, A_1, A_2 verschiedene Reihenentwicklungen möglich, von denen wir folgende Grenzfälle anführen wollen.

Ist $K_1[J]e^{-\frac{A_1}{RT}} \ll 1$ und gleichzeitig $\frac{K_2^2}{K_1^2}e^{-2\frac{A_2-A_1}{RT}} \ll \frac{1}{K_1}[J]^{-1}e^{\frac{A_1}{RT}}$,

d. h. die erste Dissoziationskonstante klein und die zweite dagegen nicht sehr groß, so gilt

$$C_{Ef} = \sqrt{\frac{b}{a}\frac{d}{M}K_1[J]^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{A_1}{2RT}}} \left\{1 + \sqrt{\frac{a}{b}\frac{M}{d}K_1}[J]^{\frac{1}{4}}e^{-\frac{A_1}{4RT}}\left(\frac{K_2}{K_1}e^{-\frac{A_2-A_1}{RT}} - \frac{b}{2}\right) + \frac{aM}{bd}K_1[J]e^{-\frac{A_1}{RT}}\left(\frac{b^2}{8} - \frac{3}{2}\frac{K_2^2}{K_1^2}e^{-2\frac{A_2-A_1}{RT}}\right) + \cdots\right\}. \quad (14)$$

$$C_{1f} = \sqrt{\frac{a}{b}\frac{d}{M}K_1[J]^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{A_1}{2RT}}} \left\{1 - \sqrt{\frac{a}{b}\frac{M}{d}K_1}[J]^{\frac{1}{4}}e^{-\frac{A_1}{4RT}}\left(\frac{K_2}{K_1}e^{-\frac{A_2-A_1}{RT}} + \frac{b}{2}\right) + \frac{a}{b}\frac{M}{d}K_1[J]e^{-\frac{A_1}{RT}}\left(\frac{5}{2}\frac{K_2^2}{K_1^2}e^{-2\frac{A_2-A_1}{RT}} + \frac{b^2}{8}\right) + \cdots\right\}. \quad (15)$$

$$C_{2f} = \frac{a}{b}K_2[J]e^{-\frac{A_2}{RT}} \left\{1 - 4\sqrt{\frac{a}{b}\frac{M}{d}K_1}[J]^{\frac{1}{4}}e^{-\frac{A_1}{2RT}}\cdot\frac{K_2}{K_1}e^{-\frac{A_2-A_1}{RT}} + \cdots\right\}. \quad (16)$$

Hier ist also nur wenig dissoziiert und die Hauptmenge hiervon nur einmal. Für C_1, C_2 erhalten wir

$$C_1 = \sqrt{\frac{a}{b}\frac{d}{M}\frac{1}{K_1}}[L][J]^{\frac{1}{2}}e^{\frac{2\lambda_1+2B+A_1}{2RT}} \left\{1 - \quad\right\}, \quad (17)$$

$$C_2 = \frac{a}{b}\frac{1}{K_1}[L][J]e^{\frac{\lambda_1+2B+A_1}{RT}} \left\{1 - \quad\right\}, \quad (18)$$

wo { } die Ausdrücke in den entsprechenden Klammern von (15), (16) bedeutet.

Ist dagegen

$K_1[J]e^{-\frac{A_1}{RT}} \gg 1$ u. gleichzeitig $K_2[J]e^{-\frac{A_2}{RT}} \gg 1$,

d. h. sind beide Dissoziationskonstanten groß gegen 1, so ergibt sich

$$C_{Ef} = \frac{2}{a}\frac{d}{M}\left\{1 - \frac{1}{a}\frac{d}{M}\frac{1}{K_2}[J]^{-1}e^{\frac{A_2}{RT}} - \right.$$
$$\left. - \frac{4d^2}{a^2bM^2}\frac{1}{K_2^2}[J]^{-2}e^{\frac{2A}{RT}}\left(\frac{K_2}{K_1}e^{-\frac{A_2-A_1}{RT}} - \frac{3}{4}b\right) - \cdots\right\}, \quad (19)$$

$$C_{If} = \frac{2}{ab}\frac{d^2}{M^2}\frac{1}{K_2}[J]^{-1}e^{+\frac{A_2}{RT}}$$
$$\left\{1 - \frac{3}{a}\frac{d}{M}\frac{1}{K_2}[J]^{-1}e^{\frac{A_2}{RT}} + \frac{4}{a^2}\frac{d^2}{M^2}\frac{1}{K_2^2}[J]^{-2}e^{\frac{2A_2}{RT}}\right.$$
$$\left.\left(\frac{11}{4} - \frac{2}{b}\frac{K_2}{K_1}e^{-\frac{A_2-A_1}{RT}}\right) - \cdots\right\}, \quad (20)$$

$$C_{2f} = \frac{1}{b}\frac{d}{M}\left\{1 - \frac{2}{a}\frac{d}{M}\frac{1}{K_2}[J]^{-1}e^{\frac{A_2}{RT}} - \right.$$
$$\left. - \frac{4d^2}{a^2bM^2}\frac{1}{K_2^2}[J]^{-2}e^{\frac{2A_2}{RT}}\left(\frac{K_2}{K_1}e^{-\frac{A_2-A_1}{RT}} - \frac{3}{2}b\right) - \cdots\right\}. \quad (21)$$

Es wird hier also fast alles zersetzt, und zwar großenteils zu zweiwertigen Ionen. Unzersetzt bleibt nur

$$C_{Af} = \frac{1}{a^2b}\frac{d^3}{M^3}\frac{1}{K_2^2}[J]^{-2}e^{\frac{2A_2}{RT}}$$
$$\left(4\frac{K_2}{K_1}e^{-\frac{A_2-A_1}{RT}} + 3b\right) + \cdots,$$

also eine Größe der zweiten Ordnung.

C_1 und C_2 werden

$$C_1 = \frac{2}{ab}\frac{d^2}{M^2}\frac{1}{K_1K_2}[L][J]^{-1}e^{\frac{\lambda_1+B+A_1+A_2}{RT}}$$
$$\left\{1 - \quad\right\}, \quad (22)$$

$$C_2 = \frac{1}{b}\frac{d}{M}\frac{1}{K_1K_2}[L]e^{\frac{\lambda_2+2B+A_1+A_2}{RT}}\left\{1 - \quad\right\}, \quad (23)$$

wo die Klammern wieder die entsprechenden Reihen in (20) und (21) bedeuten.

Aus (22) und (23) finden wir

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{a}{2}\frac{M}{d}[J]e^{\frac{\lambda_1+B-\lambda_1}{RT}}$$
$$\left\{1 + \frac{1}{a}\frac{d}{M}\frac{1}{K_2}[J]^{-1}e^{\frac{A_2}{RT}} \cdots\right\}. \quad (24)$$

Die Größen $[L]$, $[J]$, B.

Die Größe $[L]$, die in der Dampfdruckformel auftritt, hat die Bedeutung[1])

$$[L] = \left(\frac{2\pi M}{RT}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{\nu^3}{N}\frac{M}{d},$$

wobei ν die Schwingungszahl des verdampfenden Teilchens ist.

Die Gleichung (2)

$$[l] = \frac{1}{K}[L]$$

kann daher nur bedeuten, daß das Ion eine andere Schwingungszahl als das neutrale Atom hat

$$\nu_J^3 = \frac{\nu_A^3}{K},$$

was ja verständlich ist, da auf das Atom andere Kräfte wirken wie auf das Ion. Aus dieser Überlegung sieht man, daß K wohl von der Umgebung, also selbst wieder vom Dissoziationsgrad abhängt. In den Grenzfällen jedoch, die durch unsere Reihen dargestellt sind, können wir K konstant annehmen.

Zur Besprechung von $[J]$ haben wir zu beachten, daß die gebundenen Elektronen bei gewöhnlicher Temperatur keinen merklichen Beitrag zur spezifischen Wärme liefern.

Dann folgt Gleichung (I) aus der folgenden[1])

$$-\frac{Q_v + RT}{T} = dS = S_A - S_J - S_E + \Sigma,$$

wo S die Entropie, Σ die Entropieänderung bei der Dissoziation im festen Zustand beim absoluten Nullpunkt (nach dem Nernstschen Wärmetheorem = 0) ist. Ferner ist

$$Q_v = Q_0 + \frac{3}{2}RT$$

$$S = \frac{3}{2}R\ln T - R\ln e + \frac{5}{2}R + R\ln\left(\frac{2\pi mk}{Nh^3}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Das ergibt die Gleichung (I) mit[2])

$$[J] = \left(\frac{2\pi m_E k}{Nh^3}\right)^{\frac{3}{2}}T^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{\Sigma}{R}}$$

(m_E = Masse des Elektrons).

Das gibt mit

$$\left(\frac{e}{m}\right)_E = 1{,}77\cdot 10^7, \quad R = 8{,}31\cdot 10^7 \ \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$$

$$[J] = 3{,}725\cdot 10^{-9}\ T^{3/2}e^{-\frac{\Sigma}{R}}$$

und für $T = 15^0\,C$ $[J] = 1{,}82\cdot 10^{-5}e^{-\frac{\Sigma}{R}}$,

Die gleiche Überlegung gilt auch bei der Dissoziation im Metall, nur tritt nach 2 der Faktor K infolge der Änderung der Schwingungsenergie auf.

Was die Größe B betrifft, so ist sie die

1) H. Tetrode, Ann. d. Phys. **38**, 414, 1912; O. Sackur, Ann. d. Phys. **40**, 67, 1913; O. Stern, diese Zeitschr. **14**, 629, 1913.

1) O. Stern, Ann. d. Phys. **44**, 499, 500, 1914.
2) Vgl. K. F. Herzfeld, diese Zeitschr. **14**, 1120, 1913.

Energie, die nötig ist, um 1 g Atom Wasserstoffionen in freies Wasserstoffgas durch Hineinschaffen von 1 g Atom Elektronen zu verwandeln. Man gewinnt sie aus der Gleichung

$$+ B = \left(\varepsilon_H - T\frac{d\,\varepsilon_H}{dT}\right) F,$$

wo ε_H die Zersetzungsspannung von H_2 ist und sie hat nach Abegg[1]) den Wert -550 cal.

Hier spielt natürlich, ebenso wie bei C, die Lage des absoluten Potentialnullpunktes eine Rolle; da aber in der Formel stets nur

$$C\,e^{-\frac{B}{RT}} = 10^{-3}\,e^{+\frac{F}{RT}\left(\varepsilon - \varepsilon_H + T\frac{d\,\varepsilon_H}{dT}\right)}$$

und $C_2\,e^{-\frac{2B}{RT}}$ vorkommen, sind unsere Zahlenrechnungen vollkommen davon unabhängig. Was die Temperaturabhängigkeit von B, λ betrifft (die ja für normale Temperaturen gegeben werden, während wir sie für $T_{abs} = 0$ brauchen), so folgt aus Gleichung (A)

$$\lambda + B = A_0 - L - J,$$

daß $\lambda + B$ annähernd temperaturunabhängig ist, da beim Auflösen von Gas in Lösung (A_0) keine Änderung der spezifischen Wärme eintritt, beim Verdampfen (L) eine Verminderung von $3\,R$ auf $\frac{3}{2}\,R$ (dies ist nur angenähert richtig), beim Dissoziieren (J) eine gleiche Vermehrung von $\frac{3}{2}\,R$ auf $2\cdot\frac{3}{2}\,R$.

Dagegen folgt aus (A'')

$$(\lambda_2 + 2\,B)_T = (\lambda_2 + 2\,B)_0 - \frac{3}{2}\,RT \quad \text{infolge } J_2.$$

Zahlenbeispiele und Diskussion.

Beginnen wir mit dem einwertigen Natrium. Hier haben wir die Zersetzungsspannung $\varepsilon = 2{,}53$ Volt[2]), $\lambda = 240$ Kilojoule, $M = 23$, $d = 0{,}6$[3]), $\beta\nu = 300$ ($\nu = 6{,}27\cdot 10^{12}$)[3]).

Zuerst wollen wir $\frac{a_{CEf}}{\frac{d}{M}}$, das Verhältnis der zersetzten Atome zur Gesamtzahl, aus (3) rechnen.

Wir finden für $\lg[L] = 3{,}85585$,

für $\lg\frac{1}{C}e^{\frac{\lambda+B}{RT}}$ 1,80936,

für $\lg[J]$ (mit $\Sigma = 0$) $0{,}26007 - 5$.

Das gibt $\frac{a_{CEf}}{\frac{d}{M}} = \frac{a\,8{,}42}{1 + a\,8{,}42}$.

Da a kaum von 1 sehr verschieden ist, wäre das nahe 1. In diesem Fall ist das gemessene λ aber nicht das in (A) gemeinte λ (Lösungswärme beim Lösen von neutralen Atomen), sondern es ist

$$\lambda\,\text{exp.} = \lambda + \frac{a_{CEf}}{\frac{d}{M}}\left(A + \frac{3}{2}\,RT\right).$$

Vernachlässigt man A und setzt $a = 1$, so erhält man angenähert

$$\frac{a_{CEf}}{\frac{d}{M}} \sim \frac{3}{4}.$$

Dies in (4') eingesetzt, ergibt

$$\frac{1}{K}[J]^{-1}\,e^{\frac{A}{RT}} \sim 5 + 13{,}8\,b$$

oder mit

$$b = 1 \quad K = 2{,}92\cdot 10^3\,e^{\frac{A_1}{RT}}.$$

Dieses Resultat verursacht nun eine Schwierigkeit, abgesehen von der bekannten bezüglich der spezifischen Wärme der Elektronen.

Der Körper setzt sich zu $\frac{3}{4}$ aus Ionen mit der Schwingungszahl $\frac{\nu_A}{K^{1/3}} \sim \frac{\nu_A}{14}$ zusammen, zu $\frac{1}{4}$ aus Atomen der Schwingungszahl ν_A. Für die Verdampfung kommen aber nur $\frac{1}{4}$ der Teilchen, nämlich die Atome, in Betracht, bei höheren Temperaturen natürlich weniger. Bestimmt man das ν bei normaler Temperatur aus der Einsteinschen Formel und der spezifischen Wärme

$$C_v = 3\,R\left(1 - \frac{h\nu}{RT}\right),$$

so setzt sich das so bestimmte $\nu_{\text{spez.}}$ nach der Mischungsregel zusammen

$$\nu_{\text{spez.}} = \frac{3}{4}\frac{\nu_A}{14} + \frac{1}{4}\nu_A = \frac{17}{14}\frac{\nu_A}{4},$$

in der Verdampfungsformel steht aber

$$\frac{\nu_A^3}{4} = 8{,}94\,\nu_{\text{spez.}}^3.$$

Diese Differenz dürfte mit der Erfahrung nicht verträglich sein. Auch der Verlauf der spezifischen Wärme wäre ein anderer, indem von tiefen zu hohen Temperaturen $\nu_{\text{spez.}}$ von ν_A bis $\frac{\nu_A}{K^{1/3}}$ sinkt. Endlich werden wir bei den zweiatomigen Metallen bei Diskussion von (12) einen weiteren Grund gegen diese Auffassung, daß C_{Ef} nahe 1 ist, kennen lernen. Kleine C_{Ef} bedeuten

1) Abegg, Handbuch für anorganische Chemie II$_1$, 60.
2) Tabelle der Bunsen-Gesellschaft.
3) Genaue Zahlen stehen mir leider nicht zur Verfügung.

aber nach (3) kleine $[J]$; damit C unverändert bleibt, muß K klein werden. Wie klein, das können wir allerdings nicht sicher sagen. Da aber dann ein Ion im Metall von neutralen Atomen umgeben ist, würde man eher vermuten, daß es stärker wie ein gewöhnliches Atom gebunden ist, d. h. $v_J \geq v_A$, d. h. $K \leq 1$. Wäre $K = 1$, so dürfte $[J]$ nach (5) $1{,}34 \cdot 10^{-5} \cdot e^{-\frac{A}{RT}}$ sein. Wenn aber A nicht beträchtlich ist (etwa >12 Kilojoule), dann reicht das nicht und man müßte $K<1$ und $[J]$ dementsprechend kleiner wählen[1]), um $C_{Ef} << 1$ zu machen. Zur Bestimmung von A wäre die Kenntnis von $\frac{d\varepsilon}{dT}$ nötig, zur einwandfreien Entscheidung zwischen 5 und 6 die genauere Kenntnis der Temperaturabhängigkeit von ε.

Gehen wir nun zu zweiwertigen Metallen über, so wollen wir *Cu* untersuchen. Hierfür haben wir folgende Daten:
$\lambda_1 = -67 \cdot 10^{10}$ erg., $\lambda_2 = -66 \cdot 10^{10}$ erg., $\varepsilon_2 = -0{,}606$ Volt, für ε_1 zwei Angaben $\varepsilon_1 = -0{,}731$ Volt[2]) oder $-0{,}79$ Volt. $M = 63{,}6$, $d = 8$.

Als erstes berechnen wir Gleichung (12). Wir haben

$$\frac{10^{-3}}{10^{-6}} e^{+(\varepsilon_1-\varepsilon_1)\frac{2F}{RT}} = \frac{1}{\frac{d}{M}[L]} e^{\frac{\lambda_1 - 2\lambda_1}{RT}} \quad \begin{matrix} \text{Zahl der Teilchen} \\ \text{Zahl der unzersetzten} \\ \text{Moleküle.} \end{matrix}$$

Nennen wir den letzten Faktor, der stets >1 ist, D^{-1}, so wird mit $\lg\left(\frac{d}{M}[L]\right) = 2{,}92869$.

$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0{,}205 - 0{,}058 \lg D$ Volt. Dabei ist noch zu beachten, daß für starkzersetzte Medien für λ_2

$$\lambda_{2\text{exp.}} - (A_1 + A_2 + 3RT)\frac{bC_{2f}}{\frac{d}{M}} - \left(A_1 + \frac{3}{2}RT\right)\frac{b_{C_1 f}}{\frac{d}{M}},$$

für λ_1 $\lambda_{1\text{exp.}}$ weniger denselben Ausdruck gesetzt wird, für $\lambda_2 - 2\lambda_1$ derselbe Ausdruck addiert wird. Es wird also

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0{,}205 - 0{,}058 \lg D + \Big|[(A_1 + A_2) \; 0{,}01036 + 0{,}074]\frac{b_{C_2 f}}{\frac{d}{M}} + [A_1 \; 0{,}01036 + 0{,}037]\frac{b_{C_1 f}}{\frac{d}{M}}\Big|^{1}).$$

Das Experiment gibt $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0{,}123$ oder $0{,}18$ Volt, die Zahl scheint daher nicht sehr genau bestimmt, doch scheint $\frac{b_{C_2 f}}{\frac{d}{M}} > 0{,}1$ wohl ausgeschlossen.

Nun betrachten wir die Temperaturabhängigkeit von ε_2. Wir logarithmieren (18) und differenzieren nach T. Das gibt

$$-\left(\varepsilon - T\frac{d\varepsilon}{dT}\right)2F = -(\lambda_2 + 2B + A_1)$$

$$-\left(\varepsilon - T\frac{d\varepsilon}{dT}\right)2F = 16600 \text{ cal} = 69{,}54 \text{ Kilojoule}^{2}).$$

Das gibt

$$69{,}54 = 67 + 4{,}608 - A_1$$

oder

$$A_1 = 2{,}07 \text{ Kilojoule.}$$

Würde (23) gelten, so hätten wir

$$-\left(\varepsilon - T\frac{d\varepsilon}{dT}\right)\cdot 2F = -\frac{3}{2}RT - (\lambda_2 + 2B + A_1 + A_2) + (A_1 + A_2 + 3RT)\frac{b_{C_2 f}}{\frac{d}{M}} + \left(A_1 + \frac{3}{2}RT\right)\frac{b_{C_1 f}}{\frac{d}{M}} = -(\lambda_2 + 2B) + \frac{3}{2}RT -$$

$$\left(A_1 + A_2 + \frac{3}{2}RT\right)\frac{3}{a}\frac{d}{M}\frac{1}{K_2}[J]^{-1} e^{\frac{A_2}{RT}} + \left(A_1 + \frac{3}{2}RT\right)\frac{2}{a}\frac{d}{M}\frac{1}{K_2}[J]^{-1} e^{\frac{A_1}{RT}}$$

oder

$$\left(A_1 + 3A_2 + \frac{3}{2}RT\right) = 5{,}63\frac{M}{d}K_2[J]e^{-\frac{A}{RT}}.$$

Nach (23) würde für $[J] = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$ $\sqrt{K_1 K_2 b}[J] > 44$ sein, also ähnlich wie bei *Na K* sehr groß sein.

1) Auch wenn wir annehmen, daß wir C zu klein angesetzt haben, weil nur der freie Raum zwischen den Wassermolekülen in Betracht kommt (vgl. Nernst, Theor. Chemie. IV. Aufl., S. 251, 1909), so reicht das nicht, um $[J]$ auf den berechneten Wert zu bringen.

2) Abegg, Handbuch für anorg. Chemie II_1, S. 517.

1) A in Kilojoule.

2) Abegg, l. c. II_1, S. 504.

Nun berechnen wir noch (24).

Dann finden wir für $a[J]$, wenn wir für $\varepsilon_1 = -0{,}731$ Volt benutzen, $1{,}625 \cdot 10^{-9}$, für $\varepsilon_1 = -0{,}79$ Volt $1{,}902 \cdot 10^{-8}$, für $\varepsilon_1 = -(0{,}606 + 0{,}205) = -0{,}811$ Volt $4{,}093 \cdot 10^{-8}$, also stets Werte, die viel kleiner sind als das theoretisch berechnete $[J] = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$, selbst wenn wir die Gleichungen (20) usw. benutzen. Wir nehmen also aus all diesen Gründen (18) als gültig an[1, 2]). Dann finden wir, wenn wir

$$[J] = J' \cdot 1{,}82 \cdot 10^{-5}$$

setzen,

$$\frac{a J'}{b K_1} = 6{,}24 \cdot 10^{-11}.$$

Diesen Wert setzen wir in (14) ein und bekommen

$$\frac{C_{Ef}}{\frac{d}{M}} = J' \sqrt{\frac{M}{d}} \sqrt{\frac{1{,}82 \cdot 10^{-5}}{6{,}24 \cdot 10^{-11}}}\, e^{-\frac{A_1}{2RT}}$$

oder

$$\lg \frac{C_{Ef}}{\frac{d}{M}} = \lg J' + 3{,}18630.$$

Damit $\frac{C_{Ef}}{\frac{d}{M}} << 1$ wird, was, wie wir gesehen haben, nötig ist, muß also $J' << 6{,}66 \cdot 10^{-4}$ sein. $\frac{b}{a} K_1$ wird dann $< 1{,}04 \cdot 10^{-7}$ und $\frac{\nu_\gamma}{\nu_A} < 219$. Die Größe J' ist quantentheoretisch unverständlich. Wäre $J' > 1$, so gäbe es eine theoretische Erklärung[3]). Aber da $J' << 1$, scheint nur die Annahme übrig, daß die Entropiekonstante des „Elektronengases" sich nicht so berechnen läßt wie bei gewöhnlichen Gasen. Ob J' universell ist, kann man noch nicht sagen. Dadurch, daß es sich nicht von vornherein angeben läßt, verlieren unsere Betrachtungen stark an Wert. Vielleicht ist es möglich, K auf optischem Weg zu bestimmen, da ja nur die Ionen optisch reagieren und daher so ν_γ gemessen wird, während die spezifische Wärme durch die in Überzahl vorhandenen Atome (ν_A) beherrscht wird. Wenn aber K_1 von 1 nicht stark verschieden ist, so wird J' sehr klein (wie wir sahen $\sim 10^{-16}$) und durch diese geringe Elektronenzahl und daraus folgende große Weglänge entstehen wieder Schwierigkeiten. Würde infolge Abweichens der Elektronen von den Gasgesetzen (III d)

$$C_{ED} = C_{Ef}[E]\, e^{\frac{qF}{RT}}$$

lauten, so stünde in (2) $[A] = \frac{K}{[E]}[J]$ und in (3) bis (8) tritt überall $\frac{[J]}{[E]}$ an Stelle von $[J]$.

1) In diesem Fall gibt die Benutzung von $\frac{C_2}{C_1}$ nichts Neues.

2) Die Gültigkeit von (18) wird auch aus andern Resultaten (K. Herzfeld, Ann. d. Phys. **41**, 45, 1913) wahrscheinlich. Die dort auftretende Größe A^{-1} wäre also $\frac{3}{4}$. Der daraus für Cu folgende Wert ist

$$\frac{q}{A} R = \frac{A_1}{2} = 0{,}2.$$

Die Abweichung kann durch ungenaue Zahlenwerte in unsern Rechnungen verursacht sein.

3) Vgl. O. Stern, Ann. d. Phys. **44**, 508, 1914.

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurden folgende Voraussetzungen gemacht.

I. Im festen Metall und im Metalldampf sind bloß die Valenzelektronen leicht abspaltbar, sie treten im festen Metall als freie Leitungselektronen auf, für die die klassischen Gasgesetze gelten.

II. Für die Verteilung der Ionen zwischen Wasser und Dampf gelten die klassischen Gasgesetze, d. h. das Boltzmannsche e-Theorem.

III. Die Sackur-Stern-Tetrodesche Dampfdruckformel ist richtig.

Ferner wurde eine Reihe von Erfahrungen (Gültigkeit der Debyeschen oder einer ähnlichen Formel, also fixes $\nu_{spez.}$ für die spezifischen Wärmen, kein Beitrag der gebundenen Elektronen zur spezifischen Wärme) benutzt. Für zweiwertige Metalle wurden zwei weitere Annahmen gemacht.

IV. Die Abspaltung der zwei Valenzelektronen findet in einer bestimmten Reihenfolge statt.

V. Der Faktor $[J]$ ist im Dampf für beide Dissoziationen gleich. Auf Grund dieser Voraussetzungen wird das Dissoziationsgleichgewicht im Metall bestimmt, ferner die Nernstsche Formel als Ionengleichgewicht zwischen Metall und Lösung in der Form

$$\frac{\gamma}{C_{\gamma f}} = \frac{[L]}{K} e^{-\frac{+\varepsilon F + \Phi}{RT}}$$

erhalten, wobei $+\varepsilon F$ den elektrischen, Φ den übrigen Teil der zur Überführung nötigen Arbeit bedeutet. Auf Grund der Formeln wird ein Zusammenhang zwischen Zersetzungsspannung und Elektronenzahl im Metall hergestellt. Die zahlenmäßige Diskussion ergibt, daß höchstwahrscheinlich die Zahl der Elektronen im Metall gering ist, die Atome bei mehrwertigen Metallen größtenteils nach der ersten Dissoziation nicht weiter zerfallen. Ferner zeigt sich, daß die Entropiekonstante des Elektronengases eine andere zu sein scheint, als die Quantentheorie vorauszusehen gestattet. Es findet eine viel schwächere Dissoziation statt als man erwarten sollte. Die neu auftretende Konstante

läßt sich nicht von vornherein berechnen. Zum endgültigen Beweise unserer Formeln wäre eine genaue Messung der Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsspannung sowie die genaue Messung der Zersetzungsspannung von *Cu* zu *Cu*· nötig.

Pola, 23. August 1915.

(Eingegangen 30. August 1915.)

Messung der Flächenenergie unabhängig vom Härtegrad.[1])

Von Th. Christen.

Strahlenmessungen werden oft dadurch ungenau, daß die Theorie des Meßapparates eine homogene Strahlung voraussetzt, während in Wirklichkeit die Strahlen nicht genügend homogen sind, um den Gebrauch des für homogene Strahlen gedachten Apparates zu rechtfertigen. Speziell bei den Röntgenstrahlen entstehen hierdurch manche Schwierigkeiten. Der Zweck des im folgenden beschriebenen Instrumentes ist die Ausschaltung dieser Fehlerquellen.

Dringt eine Strahlung zuerst durch eine absorbierende Schicht von bestimmter Form, dann in eine Ionisationskammer von ebenfalls bestimmter Form, so können diese beiden Formen so kombiniert werden, daß der Sättigungsstrom der Intensität und die entladene Elektrizitätsmenge der Flächenenergie[2]) proportional ist, und zwar innerhalb eines bestimmten Härtegebietes praktisch unabhängig vom Härtegrad. In Wirklichkeit muß ein kleiner Fehler in Kauf genommen werden; er kann aber durch geeignete Dimensionierung des Apparats unter einer gewollten Grenze gehalten werden und läßt sich überdies für jeden Härtegrad leicht berechnen. Der Apparat läßt sich in zwei Formen ausführen, je nachdem die absorbierende Schicht die Form eines Keiles oder eines Rotationskörpers hat.

A. Keilform. Die Aufgabe ist gelöst, wenn der Grundriß der Kammer die Form einer Parabel vom $p$ten Grad und das Profil des Keiles die Form einer Parabel vom $(p+1)$ten Grad hat.

$$y = \frac{x^p}{m^{p-1}} \quad (1) \qquad z = \frac{x^{p+1}}{n^p}. \quad (2)$$

Der Grad p bzw. $p+1$ der Parabeln kann willkürlich gewählt werden, ebenso die Parameter m und n.

Für das durch Fig. 1 dargestellte Beispiel wurde $p = 2$ gewählt, d. h. der Grundriß der

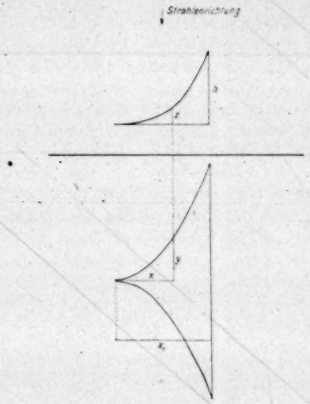

Fig. 1.

Ionisationskammer wird durch zwei Parabeln 2. Grades begrenzt, während das Profil des Absorptionskörpers eine Parabel 3. Grades ist.

Beweis: Wurde während der Zeit T der Apparat von der strahlenden Energie E getroffen, so ist zunächst auf der Oberfläche des Apparates die Intensität der Strahlung

$$I = \frac{E}{T \cdot \int y \cdot dx} = \frac{E}{T \cdot f}, \quad (3)$$

wobei f den Flächeninhalt des Grundrisses bedeutet.

Zerlegt man den Grundriß in lauter kleine Flächenelemente von der Größe $y \cdot dx$, so würde, wäre der absorbierende Teil nicht vorhanden, auf jedem derselben die Intensität I herrschen. Auf jedes dieser Elemente würde also in der Zeit T die Energie

$$dE = \frac{E \cdot y \cdot dx}{\int y \cdot dx} = \frac{E \cdot y \cdot dx}{f} \quad (4)$$

fallen. Nun findet aber in dem Keil eine Absorption statt nach der Gleichung

$$E_1 = E \cdot e^{-\alpha z}, \quad (5)$$

wobei E_1 die durch Absorption geschmälerte Energie bedeutet für eine homogene Strahlung, deren Absorptionskoeffizient in dem Material des Keiles gleich α ist.

Nun ist aber der durch Ionisation in der Kammer erreichte Sättigungsstrom proportional der in der Luft der Kammer absorbierten strahlenden Energie. Ist β der Absorptionskoeffizient der Luft, so absorbiert die Luft die gegebene Strahlung nach der Gleichung

$$E_2 = E_1 \cdot e^{-\beta z}. \quad (6)$$

Und die absorbierte Energie ist

$$E^* = -k \cdot \frac{dE_2}{dz} = k \cdot \beta \cdot E_1 \cdot e^{-\beta z}, \quad (7)$$

wobei k die Höhe der Kammer bedeutet.

1) Aus der Strahlenforschungsstelle der Reiniger, Gebbert & Schall A.-G.

2) „Flächenenergie" ist diejenige Menge strahlender Energie, welche auf die Flächeneinheit fällt.

Nun ist bei der Luft für Röntgenstrahlen β stets so klein, daß $e^{-\beta z} = 1$ gesetzt werden kann, so daß

$$E^* = k \cdot \beta \cdot E_1 = k \cdot \beta \cdot E \cdot e^{-\alpha z} \qquad (8)$$

und für das Flächenelement $y \cdot dx$ wird der Sättigungsstrom

$$di = \frac{c \cdot E^* \cdot y \cdot dx}{T \cdot f} = \frac{c \cdot k \cdot \beta \cdot E \cdot e^{-\alpha z} \cdot y \cdot dx}{T \cdot f}, \qquad (9)$$

wobei c eine Konstante bedeutet, die für die folgenden Entwicklungen weiter keine Bedeutung hat.

Die Sättigungsströme aller dieser Kammerelemente sind parallel geschaltet, so daß der gesamte Sättigungsstrom, i, einfach gleich deren Summe ist. Die entladene Elektrizitätsmenge ist dann

$$i \cdot T = \frac{c \cdot k \cdot E \cdot \beta}{f} \cdot \int_0^{x_1} e^{-\alpha z} \cdot y \cdot dx. \qquad (10)$$

x_1 muß dabei so gewählt werden, daß der unvermeidliche Fehler vernachlässigt werden kann.

Wählt man als absorbierendes Material ein solches ohne selektive Absorption, so ist, soviel wir heute wissen, β ungefähr proportional α, $\frac{\beta}{\alpha}$ ist eine Konstante und Gleichung (10) geht über in

$$i \cdot T = \frac{C \cdot E}{f} \cdot \alpha \cdot \int_0^{x_1} e^{-\alpha z} \cdot y \cdot dx, \qquad (11)$$

wobei $C = c \cdot k \cdot \frac{\beta}{\alpha}$.

Setzen wir jetzt, wie oben vermerkt,

$$y = \frac{x^p}{m^{p-1}} \quad \text{und} \quad z = \frac{x^{p+1}}{n^p},$$

und nehmen als Höhe des Keiles $z = h = \frac{x_1^{p+1}}{n^p}$, so wird

$$x = \frac{z^{\frac{1}{p+1}}}{\frac{p}{n^{p+1}}}, \qquad dx = \frac{z^{-\frac{p}{p+1}}}{p+1} \cdot dz,$$

$$y = \frac{z^{\frac{p}{p+1}}}{m^{p-1} \cdot n^{\frac{p^2}{p+1}}},$$

wodurch dann

$$y \cdot dx = \frac{dz}{(p+1) \cdot m^{p-1} \cdot n^{\frac{p^2}{p+1}}},$$

und somit geht Gleichung (11) in

$$i \cdot T = \frac{C' \cdot E}{f} \cdot \alpha \cdot \int_0^h e^{-\alpha z} \cdot dz = \frac{C' \cdot E}{f} \cdot \left(1 - e^{-\alpha h}\right), \qquad (12)$$

wobei

$$C' = \frac{C}{(p+1) \cdot m^{p-1} \cdot n^{\frac{p^2}{p+1}}}.$$

Eine restlose, fehlerfreie Lösung der Aufgabe würde verlangen, daß $iT = \frac{C' \cdot E}{f}$ wäre, was nur durch Fortsetzung der Parabeln ins ∞ zu erreichen wäre.

Man sieht aus Gleichung (12), daß die Entladung iT die gesuchte Flächenenergie $\frac{E}{f}$ zu klein mißt, wobei der prozentuale Fehler $e^{-\alpha h}$ beträgt.

Man wird daher die Höhe des Keiles, h, so wählen, daß der Fehler $e^{-\alpha h}$ unter das gewollte Maß sinkt.

Praktisch am einfachsten ist die Lösung, wenn man die Parabeln vom niedrigsten Grad wählt, indem man

$$p = 0$$

setzt. Es wird dann $y = m$ und $z = \frac{h}{x_1} \cdot x$.

Die Ionisationskammer ist ein Rechteck von den Seitenlängen x_1 und m (die übrigens ganz beliebig gewählt werden können) und der absorbierende Keil ist eben, d. h. sein Profil (Fläche x, z) ist eine gerade Linie (s. Fig. 2).

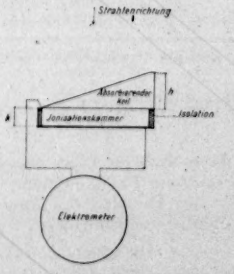

Fig. 2.

B. Rotationskörper. Hat die absorbierende Schicht die Form eines Rotationskörpers, so muß der Grundriß der Kammer in schmale, kreisringförmige Elemente von der Breite dr zerlegt werden. In der Entfernung r vom Mittelpunkt hat jeder dieser Ringe die Fläche

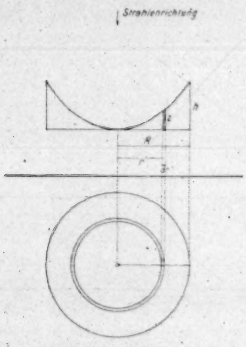

Fig. 3.

$$2\pi \cdot r \cdot dr.$$

Über jedem dieser Ringe steht ein Zylinder von der Höhe z, welcher die strahlende Energie dE verringert auf

$$dE_1 = dE \cdot e^{-\alpha z}. \qquad (13)$$

In jedem dieser ringförmigen Kammerelemente entsteht durch Ionisation ein Sättigungsstrom

$$di = \frac{c \cdot k \cdot E}{f \cdot T} \cdot \beta \cdot e^{-\alpha z} \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr,$$

und wenn wir wieder $\frac{\beta}{\alpha}$ als konstant voraussetzen können und die Abkürzung gebrauchen

$$C = 2\pi \cdot c \cdot k \cdot \frac{\beta}{\alpha}, \qquad (14)$$

so geht die Gleichung (15) über in

$$di = \frac{C \cdot E}{f \cdot T} \cdot \alpha \cdot e^{-\alpha z} \cdot r \cdot dr, \qquad (15)$$

und wenn wir alle Partialströme summieren

$$i \cdot T = \frac{C \cdot E}{f} \cdot \alpha \cdot \int_0^R e^{-\alpha z} \cdot r \cdot dr. \qquad (16)$$

Auch dieses Integral kann eine für unsere Zwecke brauchbare Form erhalten, wenn wir nämlich für den Meridian des Absorptionskörpers eine Parabel zweiten Grades wählen:

$$r^2 = 2p \cdot z. \qquad (17)$$

Der Parameter p dieser Parabel ist bestimmt aus dem Halbmesser R der Kammer und der Höhe h am Rande des absorbierenden Körpers:

$$R^2 = 2ph$$

$$\frac{z}{h} = \left(\frac{r}{R}\right)^2. \qquad (18)$$

Daraus wird

$$\frac{R^2}{2} \cdot \frac{dz}{h} = r \cdot dr$$

und Gleichung (16) geht über in

$$i \cdot T = \frac{C \cdot E}{f} \cdot \frac{R^2}{2h} \cdot \alpha \cdot \int_0^h e^{-\alpha z} \cdot dz, \qquad (19)$$

und wenn man alle Konstanten in eine einzige vereinigt:

$$C' = \frac{R^2 \cdot C}{2h}, \qquad (20)$$

so kommt

$$i \cdot T = \frac{C' \cdot E}{f} \cdot (1 - e^{-\alpha h}). \qquad (21)$$

Diese Gleichung stimmt völlig mit der Gleichung (12) überein. Auch hier ist also die Aufgabe gelöst bis an einen prozentualen Fehler von

$$e^{-\alpha h},$$

d. h. für alle Strahlenquantitäten, welche den prozentualen Fehler $e^{-\alpha h}$ nicht über ein gewolltes Maß steigern, ist die gesuchte Flächenenergie $\frac{E}{f}$ der Entladung $i \cdot T$ proportional.

Die mit diesem Apparat vorgenommenen Messungen sind also nicht nur für homogene Strahlen gültig, sondern für beliebige Strahlengemische, deren Komponenten den genannten Grenzwert des Härtegrades nicht überschreiten.

Theoretisch möglich ist auch eine Umkehrung der Parabel entsprechend Fig. 4; aber nur wenn ihre Scheitelhöhe, d. h. die in der Mitte gelegene höchste Dicke der absorbierenden Schicht, gleich dem halben Radius der Ionisationskammer ist, erhält die Parabel folgende Form:

$$z = \frac{4h^2 - r^2}{4h}, \qquad (22)$$

woraus

$$\alpha \cdot \int_0^R \cdot e^{-\alpha z} \cdot r \cdot dr = 2h \cdot \alpha \cdot \int_0^h e^{-\alpha z} \cdot dz = \Big| \qquad (23)$$
$$= 2h \cdot (1 - e^{-\alpha h}),$$

so daß also auch hier wieder der prozentuale Fehler gleich $e^{-\alpha h}$ ist.

Konstruktiv aber ist die erste Form der Parabel vorzuziehen.

Der Apparat verliert auch dann seinen Wert nicht, wenn spätere Forschungsergebnisse zeigen sollten, daß das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten α und β keine Konstante wäre. Es wäre dann β als Funktion von α aufzufassen

$$\beta = \varphi(\alpha)$$

und die Entladung würde

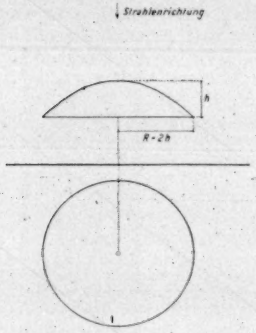

Fig. 4.

$$i \cdot T = \frac{C \cdot E}{f} \cdot \varphi(\alpha) \cdot \int_{x=0}^{x=h} e^{-\alpha x} \cdot df, \qquad (24)$$

wobei, je nach der Form der Kammer,

$$df = \begin{cases} y \cdot dx \\ 2\pi \cdot r \cdot dr; \end{cases}$$

y und z müssen dann so als Funktionen von x, bzw. z als Funktion von r bestimmt werden, daß das Integral

$$\varphi(\alpha) \cdot \int_{x=0}^{x=h} e^{-\alpha x} \cdot df$$

praktisch konstant, d. h. von α hinreichend unabhängig ist.

Ja selbst wenn es sich zeigen sollte, daß der Sättigungsstrom nicht nur der absorbierten Energie, sondern außerdem noch einer Funktion der Härte, z. B. $\psi(\alpha)$, proportional sein sollte, so würde der Apparat immer noch seine Bedeutung behalten, nur müßten dann y und z als Funktionen von x, bzw. z als Funktion von r so bestimmt werden, daß das Integral

$$\varphi(\alpha) \cdot \psi(\alpha) \cdot \int_{x=0}^{x=h} e^{-\alpha x} \cdot df$$

praktisch konstant, d. h. von α hinreichend unabhängig ist. Diese veränderte Form der Funktionen $y(x)$ und $z(x)$ bzw. $z(x)$ ist gegeben, sobald fernere Forschungen die Funktionen $\varphi(\alpha)$ und $\psi(\alpha)$ bekannt gemacht haben.

Mit dieser Methode ist auch die Messung der strahlenden Energie in absolutem Maß sehr einfach: Fällt auf den Apparat die strahlende Energie E, so dringt hiervon in die Kammer[1]) die Menge

$$E_1 = \frac{E}{f} \cdot \int_0^{x_1} e^{-\alpha x} \cdot y \cdot dx = \frac{E}{\alpha \cdot h} \cdot (1 - e^{-\alpha h}). \qquad (25)$$

Die in der Luft der Kammer absorbierte Energie ist

$$E_1^* = k \cdot \beta \cdot E_1, \qquad (26)$$

wobei, wie oben, k die Höhe der Kammer und β den Absorptionskoeffizienten der Luft bedeutet, oder nach Gleichung (25)

$$E = \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{h}{k} \cdot E^* \cdot \{1 + e^{-\alpha h}\}, \qquad (27)$$

d. h. die gesuchte strahlende Energie ist gleich der gemessenen Ionisationsarbeit, multipliziert mit dem Faktor $\frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{h}{k}$, wobei ein prozentualer Fehler von der Größe $e^{-\alpha h}$ in den Kauf zu nehmen ist. Abgesehen von diesem (hiernach zahlenmäßig bestimmbaren) Fehler ist die Messung vom Härtegrad unabhängig und gilt also ebensogut für Strahlengemische wie für homogene Strahlen.

1) Für die folgende Rechnung wird die rechteckige Kammer mit ebenem Keil zugrunde gelegt. Die anderen Formen ergeben selbstverständlich das gleiche Resultat.

(Eingegangen 20. September 1915.)

BESPRECHUNGEN.

R. H. Weber und R. Gans, Repertorium der Physik. Erster Band: Mechanik und Wärme; erster Teil: Mechanik, Elastizität, Hydrodynamik und Akustik, bearbeitet von R. Gans und F. A. Schulze. IV u. 434 S. mit 126 Figuren. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner. 1915. In Leinwand gebund. M. 8.—

Ein vortreffliches und eigenartiges Werk! Es ist dazu bestimmt, dem selbständig Forschenden einen Überblick über die Literatur zu geben und ihm die Stelle zu zeigen, wo neu auzusetzen ist. Nicht aber ist das Buch für den Anfänger bestimmt; dazu ist es zu schwierig und zu kurz. Was für den Fortgeschrittenen ein Vorteil ist, würde den Anfänger gerade abschrecken. Die Mechanik, Elastizität und Hydrodynamik hat Gans, die Akustik F. A. Schulze bearbeitet. Es ist auch fernerhin beabsichtigt, jedes größere Kapitel von einem Spezialisten auf diesem Gebiete bearbeiten zu lassen. Wenn auch die Homogenität darunter vielleicht leidet, so gewinnt das Buch, wie die Herausgeber sehr richtig betonen, dadurch an wissenschaftlichem Wert und an Zuverlässigkeit. Aufgefallen ist mir im einzelnen die knappe klare Behandlung der Variationsprinzipien der Mechanik, die freilich wieder

nur für den Fortgeschrittenen bestimmt ist, wie dies ja auch im Plane des Buches liegt, ferner die Darstellung des Einflusses der Erdrotation auf die Erscheinungen, die durch das Relativitätsprinzip wieder neues Interesse gewonnen haben, ferner die Behandlung der Turbulenz, um nur einiges hervorzuheben. Auch in der Akustik merkt man auf jeder Seite den sachkundigen Verfasser, und man kann sich leicht überzeugen, daß das Werk auch hier die neuesten Untersuchungen berücksichtigt, z. B. auf dem umstrittenen Gebiete der Kombinations- und Variationstöne.

So kann das Buch allen denen, für die es bestimmt ist, warm empfohlen werden.

C. Schaefer.

K. Arndt, Handbuch der physikalisch-chemischen Technik. Lex. 8°. XVI u. 830 S. mit 644 Abbildungen. Stuttgart, Ferdinand Enke. 1915. M. 28.—, geb. M. 30.—

Das vorliegende Werk gliedert sich im wesentlichen in drei Teile: einen allgemeinen Teil und je einen Teil über Hilfs- bzw. Meßgeräte und ihren Gebrauch. Der erste Teil handelt auf etwa 25 Seiten von Handfertigkeiten u. dgl., wie Glasbehandlung, Löten usw. Im zweiten Teile von etwa 125 Seiten werden Hilfsgeräte, wie z. B. Pumpen und Thermostaten und deren Gebrauch beschrieben. Die sechsundzwanzig Kapitel des dritten Teiles sind nach den verschiedenen Messungsarten: Wägen, Längen-, Dichte-, Druck-, Widerstandsmessungen usw. bezeichnet und geben Beschreibungen von Instrumenten und Methoden, sowie Literatur. Ein Schlußkapitel gibt Anleitungen zur zweckmäßigen Wiedergabe von Versuchsergebnissen. Die Darstellung ist meist ausführlich, stellenweise vielleicht zu ausführlich gehalten, und durch gute Figuren unterstützt. Literaturangaben sind auch den nur kurz erwähnten Methoden beigefügt. — Als Ganzes betrachtet stellt das Werk größtenteils eine Sammlung von Musterbeispielen physikalisch-chemischer Messungen dar, die zweifellos in der vorliegenden Darstellung dem Experimentator Nutzen und speziell Zeitersparnis bieten wird, wo sie das Nachschlagen der Originalabhandlungen entbehrlich macht. Wiederum bringt aber die gewählte Behandlungsweise Nachteile mit sich, durch ihre notwendige Unvollständigkeit einerseits, durch Behandlung prinzipiell gleichartiger Dinge an verschiedenen Stellen anderseits. — Im allgemeinen wird jeder Untersuchungsaufgabe eine spezielle Apparatur entsprechen. Oftmals wird es möglich sein, eine vorhandene Methode dem jeweiligen Zweck anzupassen, aber die Hauptschwierigkeit wird hierbei weniger in der Beschaffung des Fundaments, als vielmehr gerade in der Anpassung liegen. Hierfür übersichtlich prinzipielle Richtlinien zu geben, erscheint dem Referenten für ein Handbuch der physikalisch-chemischen Technik sehr wünschenswert. Als Beispiele für eine solche prinzipielle Behandlung seien nur die Fragen des Materials und der Dichtung von Apparaturen erwähnt. In solchen Kapiteln ließen sich viele sonst verstreute Angaben zusammenstellen und der Experimentator könnte aus ihnen ohne weiteres die wichtigsten Gesichtspunkte für die Anpassung seiner Apparatur, beispielsweise an hohe Druckanforderungen, entnehmen. Ohne die Schwierigkeiten einer derartigen Darstellung zu verkennen, würde sie doch auch manche Vereinfachung ergeben, und wäre auch als Erweiterung und Vertiefung des ersten Teils des vorliegenden Werkes durchaus denkbar. Gleichwohl ist dieses auch in seiner gegenwärtigen Form eine recht nützliche Ergänzung zu den bekannten Hilfsbüchern des Physikochemikers.

S. K.

P. Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie. Aus dem Französischen übersetzt von H. Finkelstein. gr. 8°. VIII u. 243 S. Leipzig, Akadem. Verlagsgesellsch. m. b. H. 1914. M. 10.—, geb. M. 11.50

Der Verf. gibt in dieser Monographie eine Zusammenstellung der zahlreichen Anwendungen von Katalysatoren in der organisch-chemischen Praxis. Einigen allgemeinen und historischen Bemerkungen über die Katalyse folgt eine systematische Aufzählung der Katalysatoren mit Angabe ihrer Anwendung. Die einzelnen Anwendungen werden fernerhin systematisch zusammengefaßt und in den Kapiteln über Oxydation, Einführung verschiedener Atome und Gruppen in organische Moleküle, Hydrierung, Umlagerungen, Polymerisationen und Kondensationen behandelt. Hierauf folgen mehrere Kapitel über die verschiedenen Spaltungsreaktionen. Im Schlußkapitel werden die über den Mechanismus der Katalyse bekannten Tatsachen zusammengefaßt und der Versuch gemacht, die katalytischen Vorgänge vom Standpunkte der Theorie des Auftretens von Zwischenreaktionen allgemein zu deuten. Ohne sich den Mängeln dieser Theorie zu verschließen, betont der Verf. ihre Verdienste als Arbeitshypothese bei der Erforschung des Gebietes. Der Rolle entsprechend, die die Katalyse in der organischen Chemie spielt, verdient das Buch das Interesse der Chemiker, die darin auch manche praktisch nützliche Bemerkung von berufenster Seite vorfinden werden. Dem Physikochemiker, den die theoretischen Probleme der Katalyse interessieren, gewährt das Buch einen guten Überblick über ein ausgedehntes Anwendungsgebiet. S. K.

L. Chaumont, Recherches expérimentales sur le phénomène électro-optique de Kerr et sur les méthodes servant à l'étude de la lumière polarisée elliptiquement. 8. 212 S. Thèse, Paris, Gauthiers-Villars et Co. 1914.

Der Titel dieser ausführlichen Arbeit entspricht nicht ganz dem Inhalt, denn es handelt sich, was die Beobachtungen angeht, eigentlich nur um eine mit besten Hilfsmitteln ausgeführte neue Bestimmung der Kerrschen Konstante für Schwefelkohlenstoff bei den Wellenlängen 546 und 578 $\mu\mu$, während die polarimetrischen Untersuchungen sich ganz wesentlich nur auf die Theorie der verschiedenen Meßmethoden beschränken. Die Abhandlung ist darum aber nicht weniger wertvoll.

Eine ausführliche Einleitung beschäftigt sich mit der historischen Entwicklung des Problems der elektrischen Doppelbrechung, welche eine sehr übersichtliche Darstellung findet. Vermißt hat der Referent eine ausreichende Erörterung der wichtigen Rolle, die bei dem Phänomen die Elektrostriktion spielt; ebenso auch eine Schilderung der an Kristallen angestellten Beobachtungen, die doch für die ganze Auffassung der Erscheinung eine sehr beträchtliche Bedeutung besitzen. Der Schluß der Einleitung gibt eine graphische Darstellung der bisher für die Kerr-Konstante von Schwefelkohlenstoff innerhalb des sichtbaren Spektrums von verschiedenen Beobachtern gefundenen Zahlwerte, welche die geringe Sicherheit veranschaulicht, mit der diese Konstante (bzw. diese Funktion der Wellenlänge) bislang bekannt war.

Der erste Teil der eigentlichen Arbeit bringt eine tief eindringende theoretische Untersuchung über die verschiedenen Systeme elliptischer Analysatoren, die

sich dadurch von früheren ähnlichen Betrachtungen methodisch unterscheidet, daß sie sich durchaus der eleganten Poincaréschen Darstellung der Polarisationszustände in einer komplexen Hilfsebene oder auf einer mit jener stereographisch verknüpften Kugel bedient. Dies gibt ihr ein eigenes Interesse, wenn auch die erhaltenen Resultate zum großen Teil nicht neu sind und überdies für das eigentliche Problem der Arbeit kaum Bedeutung haben; ist doch im Falle der elektrischen Doppelbrechung die Analyse der Schwingungen dadurch zur Hälfte im voraus erledigt, daß das Verhältnis der Amplituden parallel und normal zum Felde experimentell vorgegeben ist. Die Untersuchung gipfelt in der Aufstellung von Regeln für die Konstruktion eines möglichst vollkommenen elliptischen Analysators, bestehend aus einer $^1/_4\,\lambda$-Glimmerplatte als Kompensator und einem Halbschattensystem, bestehend aus einer $+^1/_2\,\lambda$-Quarzplatte, die so mit einer $^1/_4\,\lambda$-Glimmerplatte kombiniert ist, daß vier Quadranten mit Verzögerungen o, $^1/_2\,\lambda$, $\pm^1/_4\,\lambda$ entstehen, dazu der Analysator-Nicol. Eine besondere Untersuchung findet der Einfluß der Reflexion des Lichtes an den Grenzflächen der Kristallpräparate, den zu eliminieren die kompensierende $^1/_4\,\lambda$-Platte in einen prismatischen Trog, gefüllt mit einer geeignet gewählten Flüssigkeit und begrenzt durch prismatische Glasdeckplatten, angebracht wird. Das System ist so bestimmt, daß es die einfallenden Strahlen merklich unabgelenkt hindurchläßt, während die an den Grenzen Glas—Luft und Glas—Flüssigkeit reflektierten genügend abgelenkt werden, um nicht zu stören. Die Reflexion an der Grenze Flüssigkeit—$^1/_4\,\lambda$-Glimmer kann durch Wahl der Flüssigkeit zur Unmerklichkeit herabgedrückt werden.

Im zweiten Teil findet zunächst die bekannte Theorie der Randkorrektion für einen ebenen Kondensator mit Hilfe konformer Abbildung ausführliche Darstellung; dann werden die Einzelheiten der Beobachtungen an und mit den benutzten Kondensatoren behandelt. Den Schluß bildet die Beschreibung der Messung der Kerr-Konstante B für Schwefelkohlenstoff, wobei auch ein Nachweis für die Gültigkeit des Kerrschen Gesetzes (Proportionalität der Doppelbrechung mit dem Quadrat der Feldstärke) und für die merkliche Unabhängigkeit der Konstante von geringen Verunreinigungen der Flüssigkeit erbracht wird. Der Autor erhält für sorgsamst gereinigten Schwefelkohlenstoff bei 17° C und

$$\lambda = 546\ \mu\mu \qquad B = 3{,}6315 \cdot 10^{-7},$$
$$\lambda = 578\ \mu\mu \qquad B = 3{,}3580 \cdot 10^{-7}$$

(gewöhnliche käufliche Substanz lieferte statt des letzteren $B = 3{,}3543$). Durch Extrapolation mit Hilfe anderweit bestätigter Beziehungen findet er als für 20° C gültig bei

$$\lambda = 589\ \mu\mu \qquad B = 3{,}226 \cdot 10^{-7}.$$

Diese Zahlen dürften die sichersten bisher gewonnenen Werte darstellen. Voigt.

Nachtrag zur Übersicht über die Kriegsbeteiligung der Deutschen Physiker.

Joh. Baerwald, Dr., Privatdozent für Physik und Assistent am Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Darmstadt, ist am 5. März 1915 als Kriegsfreiwilliger bei einer Feldflieger-Abteilung eingetreten und ist jetzt einer Versuchstruppe für Flieger-Beschießung bei einem Armee-Oberkommando zugeteilt.

E. Schreiber, Dr., Assistent am Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Darmstadt, wurde Anfang März einberufen und bei dem Landwehr-Regiment Nr. 118 und später in Darmstadt ausgebildet, stand von Mitte Juni ab bei einer Feldflieger-Abteilung und ist seit Anfang August einer Versuchstruppe für Flieger-Beschießung bei einem Armee-Oberkommando zugeteilt.

E. Wilckens, Dr., Assistent am Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Darmstadt, wurde von Oktober 1914 an im Ersatzbataillon des Reserve-Infanterieregiments Nr. 118 ausgebildet, dann dem Reserve-Infanterieregiment Nr. 209 zugeteilt und ist jetzt in einem Pionierregiment als Meteorologe tätig. Er erhielt Ende April das Eiserne Kreuz 2. Klasse und wurde zum Vizefeldwebel und Offizierstellvertreter befördert.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Physiker Dr. Alfred Cruse zum Kaiserlichen Regierungsrat und Mitglied des Patentamts in Berlin, der Privatdozent für angewandte Physik an der Universität Basel Dr. Hans Zickendraht zum a.o. Professor ebendaselbst, der Assistent bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Dr. Alfred Werner zum ständigen Mitarbeiter daselbst.

Berufen: Der Privatdozent an der Universität Breslau Dr. Fritz Arndt zum ord. Professor für anorganische Chemie an der Universität Konstantinopel, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Straßburg Dr. Georg Faber in gleicher Eigenschaft an die Technische Hochschule München.

Ehrung: Der emer. Professor der Experimentalphysik an der Universität Wien Hofrat Dr. Viktor Edler v. Lang wurde zum Präsidenten der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien gewählt.

Gestorben: Der frühere Vorsteher der analytischen Abteilung am I. Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig Hofrat Dr. M. Guthzeit in Königsberg.

Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1915/16.

Universität Innsbruck.

v. Schweidler: Experimentalphysik I, 5; Ausgewählte Teile der Elektrizitätslehre, für Vorgeschrittene, 2 *g*; Physikalisches Praktikum für Lehramtskandidaten, 6, für Mediziner, 3. — **Tumlirz**: Theoretische Mechanik, 5; Übungen im mathematisch-physikalischen Seminar, 2 *g*. — **v. Lerch**: Physik für Pharmazeuten, 5. — **Hammerl**: Elektrische Energieverteilung: Licht und Kraft, Niederspannungs- und Hochspannungsanlagen, 2 *g*. — **Exner**: Geophysik, 3; Praktische Meteorologie und Klimatologie einschließlich Wettervorhersage, 1; Erdmagnetismus (theoretisch), 1. —

Brunner: Allgemeine Chemie I: Anorganische Chemie, 5; Praktische Übungen im chemischen Laboratorium für Chemiker und Pharmazeuten, tägl. außer Sonnabend, für Lehramtskandidaten, halbtägig; eventl. Chemische Übungen für Mediziner, 6. — **Hopfgartner**: Elektrochemie, 2; Elektroanalyse, 1; Thermochemie, 1. — **Zehenter**: Chemische Technologie der organischen Stoffe I: Technologie der pflanzlichen Rohstoffe, 2 *g*. —

Gmeiner: Algebra, 3; Differentialgeometrie: Raumkurven und Flächen, 2; Übungen im mathematischen Seminar, 2 *g*. — **Zindler**: Differential- und Integralrechnung, mit Übungen, 6; Seminar: Studium ausgewählter mathematischer Abhandlungen, 1 *g*. — **Menger**: Elemente der projektiven Geometrie, 2 *g*; Zeichenübungen, 1 *g*. — **Prey**: Grundlagen der Astronomie, 3; Der Fixsternhimmel, 2. —

Universität Prag.

Lampa: Experimentalphysik I: Allgemeiner Teil, 5; Physikalisches Praktikum I, 6 bzw. 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten für Vorgeschrittene, tägl. *g*. — **Frank**: Kinetische und thermodynamische Theorie der Wärme, 5; Höhere Mechanik, 2 *g*. —

Meyer: Anorganische Chemie, 5; Chemische Übungen

tägl. außer Sonnabend, für Mediziner, halbtägig: Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen, für Vorgeschrittene, tägl. *g*; Übungen in der Ausführung von Vorlesungsexperimenten, 2. — **Rothmund**: Physikalische Chemie I, 4; Geschichte der chemischen Theorien, 1; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, für Vorgeschrittene, tägl. — **Wagner**: Physikalisch-chemische Meßmethoden, 1. — **Kirpal**: Pharmazeutische Chemie, 4. — **Hönigschmid**: Analytische Chemie, 3. — **Herzog**: Ausgewählte Kapitel der Biochemie, nach Vereinbarung. — **Sigmund**: Biochemie der Alkaloide, Glukoside und Gerbstoffe, 1. — **Fortner**: Chemie der Nahrungsmittel, mit praktischen Übungen in der Untersuchung, 3. —

Pick: Analytische Geometrie, 4, Übungen, 1; Mathematisches Seminar: Übungen. 2 *g*. — **Kowalewski**: Differential- und Integralrechnung, 4, Übungen 2. — **Scheller**: Grundzüge der Astrophysik, 2. — **Spitaler**: Kosmische Physik, 4; Geophysikalische Probleme, 1. —

Technische Hochschule Prag.

Tuma: Experimentalphysik: Metrologie, Fundamentalsätze der Mechanik, Mechanik physikalischer Körper, Hydrostatik und Hydrodynamik, Aerostatik und Aerodynamik, Wellenlehre, Akustik, Optik, Wärmelehre, Molekulartheorie, 5, für Kulturingenieure und Geodäten, 3; Physikalisches Praktikum, 6. — **Puluj**: Allgemeine Elektrotechnik, 4, Praktische Übungen, 4; Ausgewählte Kapitel der Wechselstrom-Elektrotechnik, 2. —

Hönigschmid: Anorganische Chemie, 4; Analytische Chemie (anorganisch, qualitativ), 2; Übungen im anorganisch-chemischen und analytischen Laboratorium I und II, tägl. außer Sonnabend; Anleitung zu wissenschaftlichen chemischen Untersuchungen für Geübtere, tägl. außer Sonnabend. — **N. N.**: Organische Chemie, 2; Analytische und synthetische Methoden der organischen Chemie, 1; Ausgewählte Kapitel aus der organischen Chemie, 2; Übungen im organisch-chemischen Laboratorium, tägl. außer Sonnabend; Anleitung zu wissenschaftlichen chemischen Untersuchungen, für Vorgeschrittene, tägl. — **Storch**: Chemie der Metalle und technische Metallgewinnung: II. und III. Gruppe des periodischen Systems, 2; Die wissenschaftlichen Grundlagen der Maßanalyse, 1; Physikalische Chemie I: Chemische Statik und Dynamik, 2, IV: Elektrochemie, 3; Kleines physikalisch-chemisches Praktikum (zugleich Physikalische Methoden der Untersuchung von Nahrungsmitteln), 1; Anleitung zu wissenschaftlichen chemischen Untersuchungen, 15. — **Ditz**: Chemische Technologie anorganischer Stoffe I: Chemische Großindustrie, 6; Übungen im anorganisch-technologischen Laboratorium, tägl. außer Sonnabend. — **v. Georgievics**: Chemische Technologie organischer Stoffe I, 5; Übungen im organisch-technologischen Laboratorium, tägl. außer Sonnabend. — **v. Gintl**: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2; Chemie der Nahrungs- und Genußmittel und Untersuchung von Rohstoffen und Gebrauchsgegenständen, 3, Übungen, 8; Methoden der quantitativen Mineralanalyse, 2; Praktische Metallographie, 2, Übungen, 1 Nachmittag. — **Außerwinkler**: Photographie, 1, Übungen, 4. — **Herzog**: Agrikulturchemie, 3; Technische Mykologie, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen für Vorgeschrittene, tägl. — **Siegmund**: Biochemie der Alkaloide, Glukoside und Gerbstoffe, 1. —

Carda: Mathematik I, 6, Übungen, 2; Elemente der höheren Mathematik, 6 und 5, Übungen, 1; Wahrscheinlichkeitsrechnung, 2; Ausgewählte Kapitel der Differential- und Integralrechnung, Kartenprojektion, 2. — **N. N.**: Mathematik II, 6, Übungen, 2, für Handelslehrkandidaten, 3; Ausgewählte Kapitel der höheren Mathematik, 2. — **Rosmanith**: Versicherungsmathematik I, 4. II a, 2, II b, 2; Politische Arithmetik, 2; Darstellende Geometrie, 5, Konstruktive Übungen, 7 und 6, Übungen für Vorgeschrittene, 6; Geometrie der Lage, 3, Konstruktive Übungen, 4. — **Grünwald**: Ausgewählte Abschnitte aus der Bewegungslehre starrer Körper, 2. — **Pöschl**: Allgemeine Mechanik, 3, Repetitorium, 1, Graphische Übungen, 2; Besondere Probleme aus dem Gesamtgebiete der Mechanik, 2. — **Geßner**: Enzyklopädie der Mechanik, 3. — **Haerpfer**: Elemente der niederen Geodäsie, 3, Übungen, 2; Theorie der Kartenprojektionen, 1. — **Adamczik**: Niedere Geodäsie $4^1/_2$, Übungen, 2; Höhere Geodäsie, 3, Übungen, 2; Geodätisches Rechnen I, 2, II, 2. —

Universität Wien.

Lecher: Experimentalphysik für Lehramtskandidaten und Mediziner, 5, Demonstrationspraktikum, 1; Physikalische Demonstrationen für Mittelschulen, 6; Anleitung für wissenschaftliche Arbeiten, tägl. — **Exner**: Experimentalphysik, 5; Physikalisches Praktikum für Lehramtskandidaten, Chemiker und Naturhistoriker, 6; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. — **Meyer**: Radioaktivität, 3; Elemente der theoretischen Physik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 5. — **Haschek**: Optik mit besonderer Berücksichtigung der Spektralerscheinungen, 3. — **Mache**: Ausgewählte Kapitel der Wärmelehre, 2. — **Kohl**: Thermodynamik und thermodynamisches Potential, 2. — **Sirk**: Moderne Atomistik, 1, Übungen, 1. — **Defant**: Zyklonen und Antizyklonen, Beobachtungstatsachen und Theorie, 2. — **Hinterberger**: Photographisches Praktikum, 12 *g*; Praktischer Kurs über Mikrophotographie, 20 *g*. —

Wegscheider: Experimentalchemie I: Anorganische Chemie, 5; Physikalisch-chemisches Kolloquium, 1 *g*; Chemische Übungen für Anfänger, tägl. außer Sonnabend; Arbeiten im I. chemischen Laboratorium für Vorgeschrittene, tägl. — **Herzig**: Chemie der Benzolderivate, 5; Übungen aus pharmazeutischer Chemie, tägl. außer Sonnabend. — **Wenzel**: Chemische Technologie, Anorganische Großindustrie, 3. — **Franke**: Anleitung zur Ausführung chemisch-wissenschaftlicher Arbeiten, tägl. außer Sonnabend; Maßanalyse, 2; Übungen in der Ausführung chemischer Schulversuche, 2; Chemische Übungen für Anfänger und Vorgeschrittene, tägl. außer Sonnabend, für Mediziner, 4, im Anschluß: Analytische Chemie, 1. — **Schacherl**: Ausgewählte Kapitel der Chemie und Technologie der Nahrungsmittel, 2. — **Vortmann**: Arbeiten für Vorgeschrittene. — **M. Kohn**: Die synthetischen Methoden der organischen Chemie, 1. — **Abel**: Katalyse, 2. — **Zellner**: Chemie der vegetabilischen Fette, mit Rücksicht auf die chemische Technologie derselben, 2. —

Escherich: Bestimmte Integrale, 5; Proseminar für Mathematik, 1 *g*; Seminar für Mathematik, 2 *g*; Elementarmathematik, 1 *g*. — **Wirtinger**: Übungen zur Elementarmathematik, 1 *g*; Mathematisches Seminar, 2 *g*; Mathematisches Proseminar, 1 *g*. — **Mack**: Mathematisches Seminar: Kurs über darstellende Geometrie, 3 *g*. — **Furtwängler**: Differential- und Integralrechnung, 5, Übungen, 1 *g*; Proseminar, 1 *g*; Seminar, 2 *g*. — **G. Kohn**: Analytische Geometrie, 4, Übungen, 1 *g*; Nichteuklidische Geometrie, 2. — **Tauber**: Versicherungsmathematik I, 4. — **Blaschke**: Einführung in die mathematische Statistik I, 3. — **Hanni**: Die Cauchy-Riemannschen Differentialgleichungen, 1. — **Roth**: Mehrdimensionale Geometrie, 2. — **Groß**: Integralgleichungen, 3; Übungen zu Bestimmte Integrale. — **Radon**: Differentialgeometrie im vierdimensionalen Raume, 2. — **Hepperger**: Bahnbestimmung der Planeten und Kometen, 4. — **Oppenheim**: Neuere Methoden in der Mechanik des Himmels, 3; Theorie der Gestalt der Himmelskörper, 2. Übungen, 1 *g*. —

Gesuche.

Physiker

Dr., Universitätsassistent, sucht sich zu verändern. Anfragen unter 9653 L an den Verlag der Physikalischen Zeitschrift, Leipzig, Königstraße 2.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. H. Th. Simon in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.